

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
François-Xavier DARRAS

le mercredi 10 juin 2015

Titre :

PRECIPITATION ET CONTRAINTE
DANS LE SILICIUM IMPLANTE PAR HYDROGENE

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

CEMES/CNRS - UPR8011

Directeur/trice(s) de Thèse :

Nikolay CHERKASHIN
Alain CLAVERIE

Jury :

Daniel ALQUIER - Rapporteur
Marie-France BEAUFORT - Rapporteur
Frédéric MAZEN - Examineur
Vincent PAILLARD - Examineur
Marc RESPAUD - Examineur
François RIEUTORD - Examineur



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES). Je souhaiterais donc commencer par adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du personnel du laboratoire du CEMES pour m'y avoir accueilli avec bienveillance.

Je tiens également à remercier l'École Doctorale Sciences de la Matière (EDSDM) pour m'avoir fait confiance en m'octroyant une bourse du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

J'exprime tous mes remerciements à Madame Marie-France Beaufort et Monsieur Daniel Alquier pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je vous remercie grandement d'avoir porté le plus grand soin à la lecture de mon manuscrit ainsi que pour toutes les remarques pertinentes que vous avez apporté. Je remercie messieurs Vincent Paillard, Marc Respaud et Frédéric Mazen d'avoir donné de leur temps et de leur réflexion en participant à mon jury de thèse. Je remercie également François Rieutord pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Un grand merci à mes deux directeurs de thèse, Alain Claverie et Nikolay Cherkashin. Merci à toi Alain pour ton soutien au cours de ces quelques années, je te suis infiniment reconnaissant pour tes efforts passés à rendre plus clairs et intelligibles les nombreux concepts exposés ici. Merci à Nikolay d'avoir partagé avec moi ton quotidien, ton humour russe, tes performances footballistiques, mais aussi tes réflexions scientifiques et ta très grande expérience en microscopie électronique.

L'ensemble des travaux présentés ici n'aurait pu voir le jour sans l'aide et le savoir-faire de nombreuses personnes. À commencer par Béatrice Pécassou, autant pour son soutien moral que pour toute l'aide qu'elle a pu me fournir pour l'implantation de mes échantillons. Ses échanges, sa spontanéité et sa grande gentillesse ont rendu les séances à l'implanteur beaucoup plus courtes. Merci également à Gérard Ben Assayag qui a pris le relai lors de l'absence de Béatrice ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir autour d'un café. Merci à Nicolas Ratel-Ramond d'avoir partagé avec moi son temps au diffractomètre, ton aide et ton expertise dans les rayons X m'ont été précieuses. Merci à Vincent Paillard pour ta bonne humeur et ton support scientifique sur la spectroscopie Raman. Merci à Arnaud Arbouet, pour ta disponibilité et tes conseils avisés sur la modélisation, en particulier sur Mathematica et Origin.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux personnes extérieures au CEMES et dont l'aide a été indispensable à l'aboutissement de ce projet. Je remercie à cet égard Pascal Pochet du CEA Grenoble pour les nombreux résultats de DFT indispensables ici pour l'ajustement des modèles.

Merci également à Zahi Essa pour son aide et sa connaissance des simulations TCAD. Merci à Fuccio Cristiano du LAAS pour les discussions scientifiques sur les phénomènes de diffusion qui m'ont beaucoup apportées. Merci à Teresa Hungria de la plateforme Castaing pour les nombreuses analyses SIMS réalisées avec rigueur.

Je souhaite maintenant remercier l'ensemble des membres de la communauté des microscopistes du CEMES (Aurélien, Christophe, Etienne, Martin, Sylvie, Marc L, Frédéric, Jean-Philippe...), qui ont su faire preuve de sang-froid et de compromis lors des nombreuses réunions pour les réservations des créneaux de microscopie. Merci au service microscopie, à Florent Houdellier et à Sébastien Joulié, tant pour les éléments scientifiques que pour les conseils pratiques qu'ils ont pu me transmettre et qui m'ont permis de maîtriser la microscopie électronique. Comment oublier Cécile Marcelot, merci Cécile pour ta bonne humeur et ton soutien à toutes les étapes de ma thèse, tu as toujours su trouver les mots pour me faire positiver et m'aider à continuer d'avancer. Un bon cliché de microscopie dépend également de la qualité des échantillons à observer et donc de leur préparation. À ce titre, j'exprime ma profonde gratitude à Catherine Crestou et à Dominique Lamirault pour leur aide et pour m'avoir toujours accueilli avec le sourire au service préparation. Je souhaite aussi remercier Robin Cours d'avoir su prendre le temps de me former aux différentes techniques de préparation et de m'avoir secouru lors de plusieurs situations délicates.

Mes remerciements sont également adressés à l'ensemble des membres du groupe Nmat pour leur aide et leur sympathie. Merci à Sylvie, animatrice du groupe e-Nmat, d'avoir organisé des réunions de travail permettant d'échanger tant au niveau du savoir-faire des uns et des autres qu'au niveau des connaissances scientifiques.

Je tiens maintenant à exprimer ma gratitude envers le personnel du CEMES qui a su m'aider du point de vue logistique et qui m'a accompagné dans mes démarches administratives. Je pense en particulier à Mireille Trupin et Clémence Vidal qui m'ont toujours accueilli avec bienveillance pour tous mes départs en conférence. Un grand merci à Aurore Pruvost de s'être occupé de moi pour un grand nombre de dossiers et de documents administratifs. J'exprime également ma gratitude à Geneviève Foullaron pour son accueil et sa gentillesse inégalable.

Merci aux membres du service informatique (Yann, Olivier, Christophe et Jean-Noël) qui n'ont pas paniqué lorsque j'ai débarqué dans leur bureau en trombe, en annonçant que ma machine ne démarrait plus et qu'elle faisait à la place un bruit extrêmement bizarre. Leur calme fut précieux et récompensé puisque, sans aucune intervention (à moins qu'elle ne soit divine), ma machine finit par reprendre une activité normale.

Lors de ces années, j'ai eu la chance de dispenser plusieurs heures d'enseignements au département de physique de l'INSA Toulouse dans le cadre du monitorat. Je remercie grandement David Vignolles de m'avoir permis de réaliser cette expérience très enrichissante ainsi que Michel Bonnet qui fut mon responsable d'enseignement. Je remercie aussi les collègues qui m'ont épaulé lors des séances de travaux pratiques : Pier-Francesco Fazzini, Thomas Blon, Hélène Carrère, Christophe Thibault, Benjamin Lassagne et Iann Gerber. J'adresse également mes remerciements à Catherine Crouzet pour son aide et sa disponibilité pour tous les tracas matériels.

Je dois bien sûr également remercier chaleureusement les nombreux thésards (Victor, Chloé, Aurélie, Alessandro, Roberta, Nabil, Peter, Audrey, Zofia, Ludvig, Fatah, Delphine, Maxime B, Lorianne, Julien D, Agnès, Marc N) et post-docs (Julien S, Julien N, Maxime V, Yann C, Maxym, Amélie et Celia) du laboratoire que j'ai eu la chance de rencontrer et avec qui j'ai partagé de très nombreux moments. Je n'oublie pas non plus Lionel (« TchikiPomp »), Paul (« coach Paulo »), Patrick (« Professore ») et Matteo (« Le ninja »). Merci à tous d'avoir partagé et animé mes repas ainsi que les pauses cafés.

Merci à tous les joueurs du ballon rond (Marc L, Yann R, Gregory, Olivier, Séverine, Luis Alfredo, Aurélien, Robin, Nikolay, Fatah et Paul) qui ont accepté de faire partie de mon équipe lors des séances de football du CEMES alors que seul mon tibia droit est fonctionnel. En particulier merci aux tactiques payantes du Coach Paulo, qui a su mener notre équipe jusqu'en finale du tournoi où nous avons finis par plier dans les arrêts de jeu sous les multiples assauts du FC Portable et d'un Jean-Noël conquérant. J'adresse maintenant un clin d'œil aux joueurs du ballon rond miniature (Victor, Chloé, Lionel, Aurélie, Paul, Robin, Maxime, Yann, Fatah, Sébastien et Marc), qui par leurs coups « fantastiques », et parfois moins fantastiques, ont su déclencher de nombreux fous rires lors de parties enflammées (voire endiablées).

J'exprime ma gratitude à mes amis (John, Martial, Jean-Baptiste, Sarah, Camille, Aurélien) pour les instants partagés qui m'ont permis de sortir la tête des « platelets ». Pour terminer, je souhaiterais remercier toute ma famille, mes parents, mes frères, ma tante, mes cousins, mon parrain, ma marraine, pour leur soutien inconditionnel à toutes les étapes de ma thèse. Merci à tous pour votre support infailible et pour vous être déplacés, parfois de loin, pour venir assister à ma soutenance.

Ces dernières lignes sont dédiées à Solène, ton oreille attentive et ton soutien m'ont apporté la motivation nécessaire pour ne jamais baisser les bras. Je ne saurais jamais te remercier assez pour tout cela.

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

I. Fracture de films minces de silicium provoquée par l'implantation d'hydrogène

I.1 Intérêts technologiques de l'élaboration de Silicium-sur-Isolant.....	6
I.1.1 Architecture du Silicium-sur-Isolant.....	6
I.2 Description du procédé Smart Cut™.....	7
I.2.1 Principe général de la fabrication de SOI par Smart Cut™.....	7
I.2.2 Évolution thermique des défauts générés par l'implantation d'hydrogène.....	7
I.2.2.1 Avant recuit : dommage et complexes formés à la suite de l'implantation.....	8
I.2.2.2 Avant recuit : contrainte et déformation générées dans la couche implantée.....	9
I.2.2.3 Après recuit : platelets d'hydrogène.....	10
I.2.2.4 Après recuit : nano et micro-fissures.....	11
I.3 Bilan et objectifs.....	12

II. Déformation et contrainte engendrées par l'implantation d'hydrogène dans le silicium

II.1 Introduction.....	16
II.2 Théorie des milieux continus : déformation, contrainte et élasticité.....	16
II.2.1 Contrainte dans un matériau.....	16
II.2.2 Déformation dans un matériau.....	17
II.2.3 Relations d'élasticité dans un matériau homogène.....	18
II.2.4 Valeurs moyennes des constantes élastiques du silicium.....	22
II.3 Déformations et contraintes dans le silicium implanté par des ions hydrogène.....	27
II.3.1 Relations d'élasticité.....	27
II.3.2 Mesures des déformations générées par l'implantation d'hydrogène.....	31
II.3.3 Variations du coefficient de Poisson avec la concentration d'hydrogène.....	34
II.3.4 Contrainte générée par l'implantation d'hydrogène dans le silicium.....	36
II.4 Conclusion.....	42

III. Défauts ponctuels générés par l'implantation d'hydrogène à température ambiante

III.1 Introduction.....	46
III.2 Simulations Monte Carlo	47
III.2.1 Simulations par TRIM	47
III.2.2 Simulations avec « Setaurus Process ».....	48
III.3 Détection expérimentale des défauts ponctuels dans le silicium.....	49
III.3.1 Boucles de dislocations comme détecteurs de défauts ponctuels	50
III.3.2 Couches « delta » de bore : estimation des concentrations d'interstitiels libres.....	56
III.4 Effet de la dose d'hydrogène	64
III.4.1 Procédure expérimentale.....	64
III.4.2 Observations TEM	64
III.4.3 Analyse statistique des défauts.....	66
III.5 Conclusion	68

IV. Modélisation de la précipitation de défauts ponctuels sous la forme de complexes

IV.1 Introduction.....	74
IV.2 Modèle de précipitation des défauts sous la forme de complexes A_nB_m	75
IV.2.1 Concentration locale des complexes en fonction des concentrations locales de défauts	75
IV.2.2 Concentrations locales et concentration moyenne	84
IV.3 Application à la formation de complexes hydrogénés.....	91
IV.3.1 Caractéristiques des complexes considérés.....	91
IV.3.2 Réactions de formation des complexes	95
IV.4 Ajustement du modèle à partir des mesures de déformations.....	99
IV.4.1 Déformations hors du plan et concentrations moyennes des complexes.....	99
IV.4.2 Hypothèses physiques pour l'ajustement du modèle.....	101
IV.4.3 Ajustement des paramètres	103
IV.4.4 Exploitation des résultats	105

IV.5 Conclusion	109
------------------------------	------------

V. Energie libre d'un platelet d'hydrogène formé sous l'effet d'une contrainte

V.1 Introduction.....	114
V.2 Modélisation de la précipitation de l'hydrogène sous la forme de platelets	115
V.2.1 Taux de nucléation d'un platelet à partir d'un complexe précurseur.....	115
V.2.2 Caractéristiques des platelets d'hydrogène	117
V.2.3 Energie libre de Gibbs d'un platelet d'hydrogène.....	123
V.3 Mesures des occurrences des platelets	130
V.3.1 Protocole expérimental	130
V.3.2 Variants équivalents et non équivalents	130
V.3.3 Avant recuit : complexes précurseurs disponibles.....	132
V.3.4 Après recuit : occurrences des variants des platelets d'hydrogène.....	132
V.4 Détermination de l'énergie de Gibbs d'un platelet d'hydrogène	141
V.4.1 Contrainte compressive dans les plans parallèles à la surface	141
V.4.2 Calibration des paramètres intervenant dans l'énergie de Gibbs.....	141
V.4.3 Impact de la température de recuit	143
V.4.4 Discussion	144
V.4.5 Exploitation des résultats : énergétique des platelets d'hydrogène.....	145
V.4.6 Levée de la dégénérescence énergétique des platelets dans différentes plaques.....	148
V.5 Conclusion	150

Conclusion générale	155
----------------------------------	------------

Annexes.....	159
---------------------	------------

Introduction Générale

Depuis quelques décennies, les circuits intégrés à base de semi-conducteurs n'ont cessé d'envahir les objets de notre quotidien. Au départ confinées aux activités bureautiques, leurs applications se sont diversifiées et ont investi les équipements automobiles, les téléviseurs, les téléphones et bientôt de nombreux appareils avec l'essor de la domotique. Le développement de ces circuits est supporté par le marché de la microélectronique. Celui-ci est très dynamique et a généré au cours de l'année 2014 un chiffre d'affaire de plus de 300 milliards d'euros [Gartner, 2014]. La bonne santé de cette économie est basée sur une augmentation constante de la densité d'intégration des composants sur une même puce. Pour cela, un consortium international définit régulièrement une feuille de route qui comprend les recommandations que le secteur doit suivre. Pour atteindre ces objectifs et produire des circuits toujours plus perfectionnés, les entreprises de microélectronique réinvestissent une grande partie de leurs bénéfices dans la recherche et le développement. Depuis 1971, date de la commercialisation du premier microprocesseur par la compagnie Intel, les dimensions latérales d'un transistor unique ont été drastiquement réduites. Cette course à la miniaturisation est confrontée à des limites physiques et à l'apparition d'effets quantiques et de courants parasites lorsque les dimensions atteignent quelques atomes. Pour éviter ces courants parasites sans opérer de changements significatifs dans l'architecture des transistors, une solution consiste à isoler complètement la couche de silicium active du support mécanique sur lequel le transistor est gravé. Un tel substrat, souvent abrégé par son acronyme anglais SOI, est appelé « *Silicium-sur-Isolant* ». Au début des années 1990, plusieurs chercheurs du CEA-LETI à Grenoble mettent au point un procédé de fabrication de ces substrats basé sur l'implantation d'hydrogène [Aspar, Bruel, Zussy, & Cartier, 1996; Bruel, 1995]. Cette technique licenciée ensuite par l'entreprise SOITEC sous le nom de Smart Cut™ est de loin la plus courante pour fabriquer des substrats SOI. Elle permet de transférer un film cristallin de silicium mince, de quelques centaines de nanomètres, depuis un substrat « donneur » sur un substrat « accepteur ». La maîtrise de ce procédé repose sur le contrôle de deux étapes décisives. D'un côté, l'implantation ionique d'ions légers permet la formation d'une région endommagée dans le substrat donneur où va s'amorcer la fracture du film mince à transférer au cours d'un recuit ultérieur. D'un autre côté, le collage direct permet de faire adhérer les surfaces des deux substrats pour récupérer le film transféré sur le substrat dit « accepteur ».

Ce travail de thèse porte sur la compréhension et la modélisation de certains des mécanismes physiques qui interviennent à la suite de l'implantation ionique d'ions légers. En particulier, un des

objectifs est d'étudier la précipitation des cavités plates (ou platelets) qui sont formées à la suite d'une implantation d'hydrogène et d'un recuit dans le silicium. Ces défauts sont connus pour jouer un rôle décisif dans la formation des microfissures qui servent ensuite de guides au moment de la fracture du matériau [Aspar et al., 2001]. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des platelets, cependant ces travaux se sont focalisés sur leur évolution au cours du recuit. Or, l'étape de nucléation semble conditionner l'évolution future des platelets. Pour pouvoir expliquer cette étape, plusieurs caractéristiques concernant l'état initial de la plaque implantée restent à éclaircir, comme la contrainte, l'état de déformation et la nature des défauts et des complexes initialement formés. Ce travail se décline donc autour de cinq chapitres, permettant d'une part de mieux cerner les caractéristiques physiques du matériau implanté, et d'autre part de proposer un modèle quantitatif permettant de décrire la nucléation des platelets au début du recuit.

Dans le premier chapitre, nous discutons des avantages d'un substrat de *Silicium-sur-Isolant*. Ce chapitre rappelle également les différentes étapes du procédé Smart Cut™ ainsi que l'état des connaissances concernant l'évolution thermique des défauts générés par l'implantation.

Le chapitre II est dédié à la description de la contrainte et de la déformation générées par l'implantation. Tout d'abord, nous établirons les équations qui relient la déformation et la contrainte dans un cristal saturé en défauts. Nous mesurerons ensuite ces deux grandeurs et les exprimerons en fonction de la concentration d'hydrogène implanté. Nous montrons enfin comment l'endommagement du cristal modifie les propriétés élastiques du silicium.

Dans le chapitre III, nous nous intéressons aux défauts ponctuels formés par les collisions entre les ions et les atomes du cristal de silicium. Plusieurs méthodes sont présentées afin de tenter de mesurer les concentrations de défauts ponctuels générés par une implantation d'hydrogène à une dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. La première consiste à utiliser des boucles de dislocations interstitielles comme « détecteurs » de défauts. La deuxième est basée sur la mesure de la diffusivité du bore en présence d'atomes de silicium interstitiels. Le bore diffusant principalement via la formation de paires de bore et d'interstitiel de silicium, sa diffusivité est donc proportionnelle à la concentration d'interstitiels de silicium dans la région où il diffuse en cours de recuit. Nous terminons ce chapitre en tentant d'estimer le nombre de lacunes et d'interstitiels contenus dans les populations de défauts étendus formés après recuit thermique de plaques implantées à forte dose.

Le chapitre IV est consacré à la transformation, à température ambiante, des défauts ponctuels générés par l'implantation en des complexes stables dans le cristal de silicium. Nous proposons un modèle analytique décrivant la formation de complexes en fonction des concentrations de défauts ponctuels générés par l'implantation. La probabilité de former chacun de ces complexes dépend de

la probabilité de « rencontre » entre ces défauts ponctuels, elle-même dépendant de leurs concentrations et de leurs diffusivités respectives. Lorsque la rencontre de plusieurs défauts permet de former plusieurs complexes différents, l'introduction d'un critère énergétique permet de « hiérarchiser » les probabilités de formation de ces défauts. Les mesures expérimentales de la déformation hors du plan générée par la présence des complexes hydrogénés permettent d'ajuster les paramètres de ce modèle lorsque les distorsions élémentaires produites par les différents complexes sont connues.

Enfin, dans le chapitre V, nous étudierons les mécanismes de formation des platelets d'hydrogène en présence d'une contrainte. À partir de mesures expérimentales, nous identifierons les constantes qui interviennent dans leur énergie libre de Gibbs. Une fois cette énergie connue, nous serons en mesure de prédire les occurrences des platelets d'hydrogène formés ainsi que leur évolution thermique en présence ou non de contrainte (intrinsèque ou externe) dans n'importe quelle orientation de wafer.

References (Introduction)

Aspar, B., Bruel, M., Zussy, M., & Cartier, A. M. (1996). Transfer of structured and patterned thin silicon films using the Smart-Cut® process. *Electronics Letters*, 32(21), 1985. doi:10.1049/el:19961305

Aspar, B., Moriceau, H., Jalaguier, E., Lagahe, C., Soubie, a., Biasse, B., ... Ghyselen, B. (2001). The generic nature of the Smart-Cut® process for thin film transfer. *Journal of Electronic Materials*, 30(7), 834–840. doi:10.1007/s11664-001-0067-2

Brueel, M. (1995). Silicon on insulator material technology. *Electronics Letters*, 31(14), 1201. doi:10.1049/el:19950805

Gartner. (2014). Worldwide Semiconductor Revenue Growth. Retrieved November 26, 2014, from <http://www.gartner.com/newsroom/id/2698917>

I.

Fracture de films minces de silicium provoquée par l'implantation d'hydrogène

I.1	Intérêts technologiques de l'élaboration de Silicium-sur-Isolant.....	6
I.1.1	Architecture du Silicium-sur-Isolant.....	6
I.2	Description du procédé Smart Cut™.....	7
I.2.1	Principe général de la fabrication de SOI par Smart Cut™	7
I.2.2	Évolution thermique des défauts générés par l'implantation d'hydrogène	7
I.2.2.1	Avant recuit : dommage et complexes formés à la suite de l'implantation	8
I.2.2.2	Avant recuit : contrainte et déformation générées dans la couche implantée	9
I.2.2.3	Après recuit : platelets d'hydrogène	10
I.2.2.4	Après recuit : nano et micro-fissures	11
I.3	Bilan et objectifs	12

I.1 Intérêts technologiques de l'élaboration de Silicium-sur-Isolant

L'application essentielle du procédé Smart Cut™ est l'élaboration de Silicium-sur-Isolant, ou SOI pour *Silicon-On-Insulator*, dont le principal marché est le secteur de la microélectronique. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous présenterons brièvement les principaux avantages d'un transistor MOS fabriqué sur ce substrat. Suite à cela, nous décrirons les étapes technologiques ainsi que des mécanismes physiques intervenants dans ce procédé.

I.1.1 Architecture du Silicium-sur-Isolant

La logique actuelle d'élaboration des transistors consiste à modeler la surface d'une plaque d'un matériau semi-conducteur, appelé couramment wafer, à l'aide d'une gravure extrêmement fine (approche dite « *top-down* »). Pour les transistors fabriqués sur silicium massif, le transfert électronique effectif concerne moins de 0,1% de l'épaisseur totale de la plaque, l'épaisseur restante étant responsable d'effets parasites. De plus, la forte proximité des composants peut produire des courants indésirables entre les transistors (« crosstalk »). C'est pourquoi les procédés actuels de fabrication de transistors sur silicium prévoient l'isolement des transistors par des caissons d'isolation ainsi qu'un espacement suffisant pour éviter la communication parasite entre deux transistors côte-à-côte. Dans le SOI, les zones actives sont entourées par un isolant électrique et sont donc totalement isolées les unes par rapport aux autres. L'architecture la plus courante du SOI consiste en une superposition de trois couches (Figure I-1).

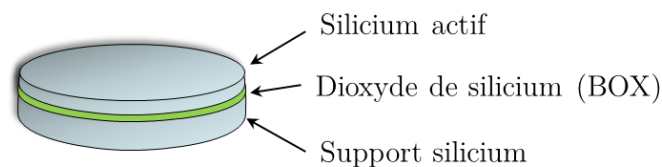


Figure I-1 Structure du Silicium-sur-Isolant.

La couche supérieure est un film de silicium monocristallin très mince de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La couche intermédiaire est constituée d'un isolant électrique généralement en SiO_2 . Enfin, la couche inférieure n'est pas fonctionnalisée et sert essentiellement de support mécanique.

I.2 Description du procédé Smart Cut™

I.2.1 Principe général de la fabrication de SOI par Smart Cut™

La Figure I-2 montre les différentes étapes du procédé de fabrication du SOI par Smart Cut™. Une première plaque de silicium est oxydée thermiquement puis implantée par des ions hydrogène formant ainsi une zone saturée en hydrogène en dessous de la surface du wafer. Une seconde plaque de silicium est ensuite solidarisée par collage direct et sert de raidisseur mécanique. Cette structure se fracture lors d'un recuit à des températures comprises entre 300°C et 600°C, et permet d'obtenir un substrat de SOI ainsi qu'une plaque de silicium réutilisable. Le SOI subit alors plusieurs traitements de finition consistant à éliminer les défauts résiduels de l'implantation, avec par exemple un recuit à haute température (de l'ordre de 1100°C). Enfin, un polissage mécano-chimique permet de diminuer la rugosité de surface du film de silicium transféré et éventuellement d'ajuster son épaisseur.

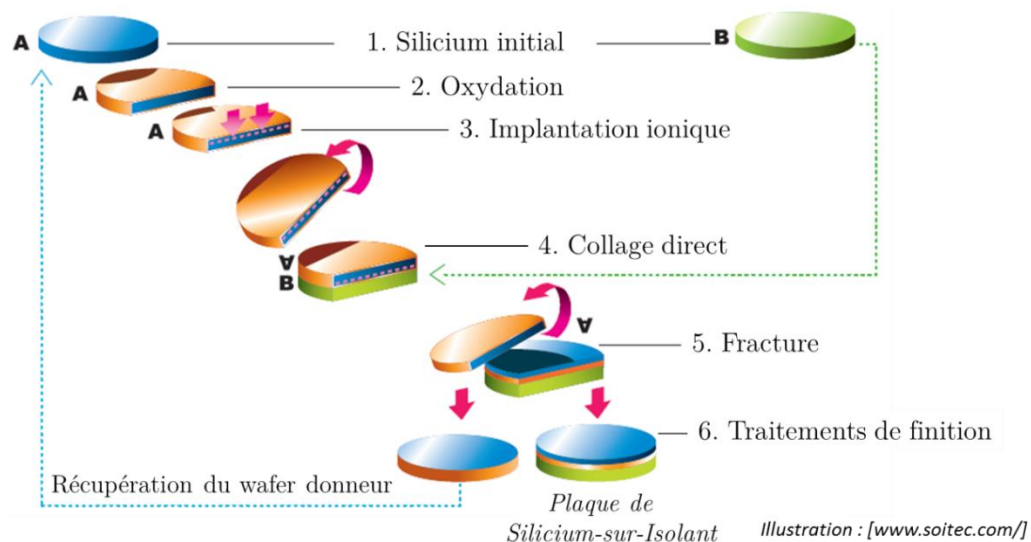


Figure I-2 Schéma représentant le principe du procédé Smart Cut™ (d'après [SOITEC]).

Ce procédé est en théorie tout à fait générique. Il peut ainsi servir à reporter d'autres matériaux que le silicium comme le carbure de silicium (SiC) [Di Cioccio et al., 1996], le phosphore d'indium (InP) [Aspar et al., 2001], le nitrure de gallium (GaN) [Tauzin et al., 2005] ou le germanium (Ge) [Deguet et al., 2004]. Si le procédé de fabrication Smart Cut™ est aujourd'hui relativement bien maîtrisé pour obtenir des substrats de SOI, certains mécanismes sous-jacents à la fracture du silicium restent encore à éclaircir.

I.2.2 Évolution thermique des défauts générés par l'implantation d'hydrogène

Au cours du recuit, l'agglomération des défauts hydrogénés se fait par des transformations successives à plusieurs échelles (Figure I-3). Les dimensions des défauts observés sont caractéristiques de l'avancée du phénomène de fracture dans le matériau.

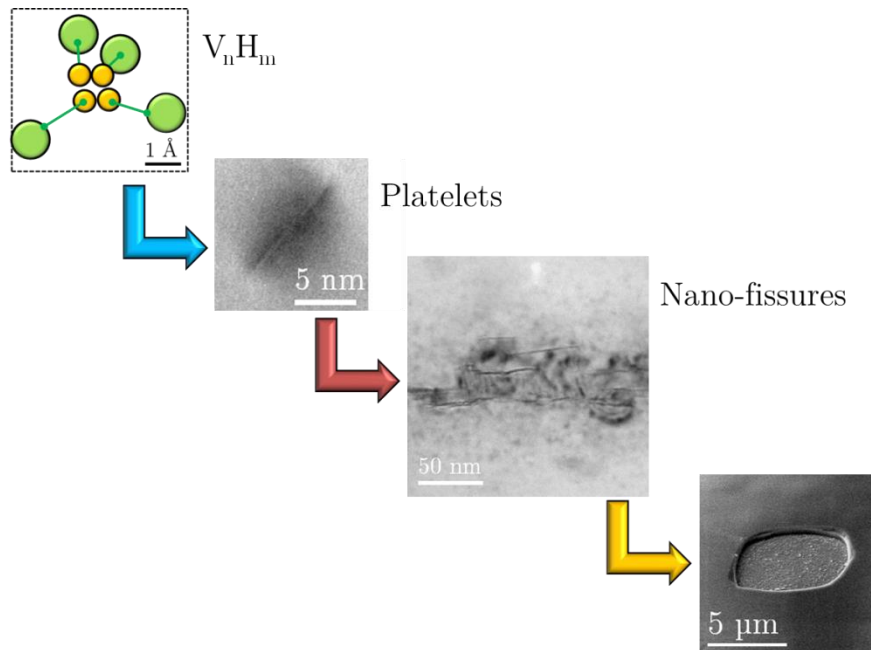


Figure I-3 Évolution successive, pendant le recuit, des différents défauts responsables de la fracture du matériau.

I.2.2.1 Avant recuit : dommage et complexes formés à la suite de l'implantation

L'implantation d'hydrogène à température ambiante génère trois types de défauts ponctuels : les lacunes, les interstitiels de silicium et les atomes d'hydrogène. Ces défauts étant mobiles à la température ambiante, ils peuvent s'associer et former des complexes multi-lacunaires (V_n), multi-interstitiels (I_n), à base d'hydrogène (H_m), mais aussi des complexes V_nH_m et I_nH_m . En plus de ces complexes, la rencontre d'un interstitiel avec une lacune ($I+V$) conduit à l'annihilation de ces deux défauts.

Aucune technique expérimentale ne permet de mesurer les concentrations respectives de ces complexes. De plus, la seule existence des complexes V_n et I_n n'a pas pu être mise en évidence. Toutefois, la présence des complexes hydrogénés (V_nH_m , I_nH_m et H_2) peut être détectée à l'aide de techniques de spectroscopie optique de type Raman ou infra-rouge (FTIR) [Daix, 2009; Personnic, 2008]. Ces techniques reposent sur l'identification des modes de vibration des liaisons Si-H excitées par une onde électromagnétique [Bech Nielsen et al., 1996; Lavrov et al., 2001; Weldon et al., 1997]. La Figure I-4 montre un exemple d'un spectre Raman indiquant la présence des complexes hydrogénés.

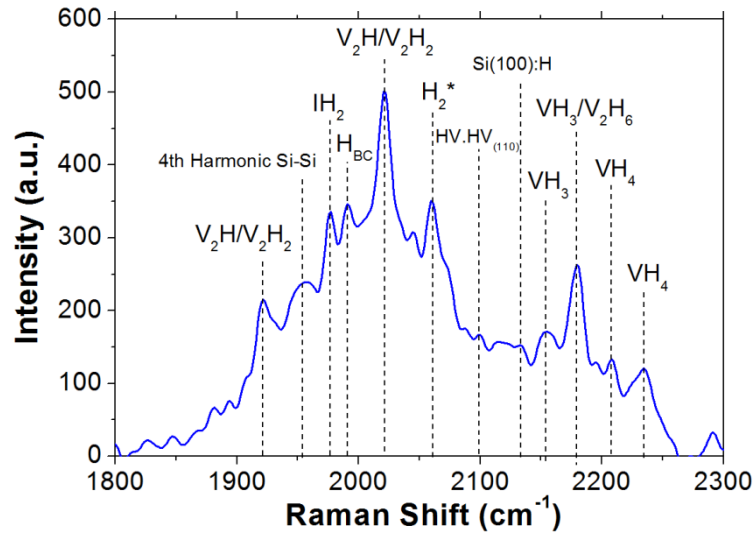


Figure I-4 Spectre Raman mesuré après une implantation d'hydrogène ($37\text{keV} - 2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) à température ambiante dans un wafer de silicium (001).

Les principaux complexes hydrogénés à base de lacunes (V_nH_m) sont les complexes composés d'une lacune (VH, VH_2 , VH_3 et VH_4), et les complexes composés d'une bi-lacune (V_2H_2 et V_2H_6). Ces complexes sont représentés dans la Figure I-5.

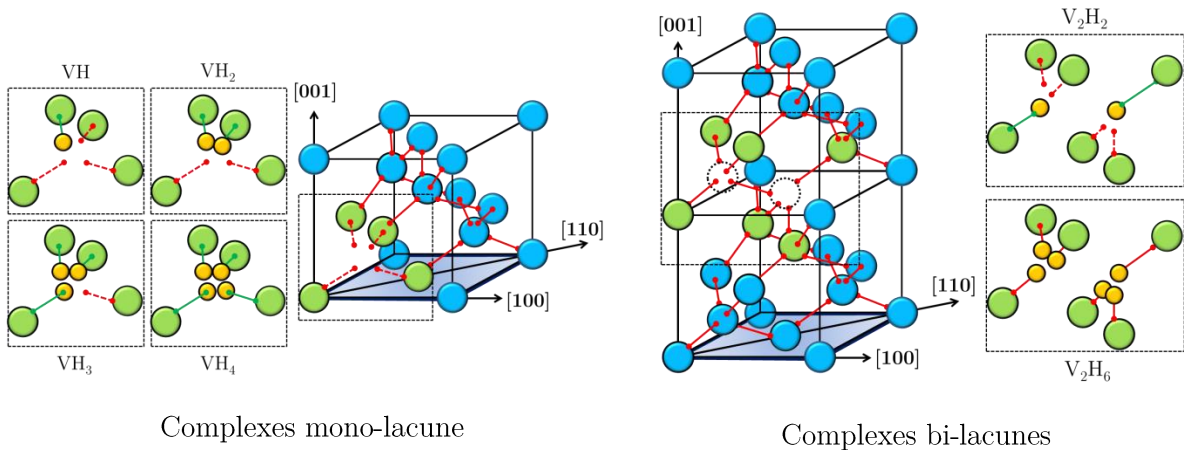


Figure I-5 Représentations schématiques de plusieurs complexes V_nH_m dans la maille de silicium.

Etonnamment, un seul complexe hydrogéné à base d'interstitiels de silicium (I_nH_m) a été détecté par spectroscopie optique, il s'agit du complexe IH_2 .

1.2.2.2 Avant recuit : contrainte et déformation générées dans la couche implantée

Macroscopiquement, l'implantation d'hydrogène est responsable de l'apparition d'une déformation de la couche implantée, perpendiculaire à la surface. Celle-ci a été mesurée par plusieurs techniques d'analyse [Cherkashin, Reboh, Lubk, Hytch, & Clavierie, 2013; Sousbie, Capello, Eymery, Rieutord, & Lagahe, 2006]. La Figure I-6 présente les variations de la déformation hors du plan en fonction de la profondeur d'implantation mesurées par holographie électronique en champ sombre.

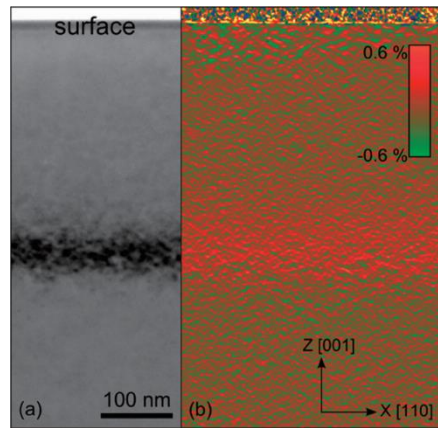


Figure I-6 Déformation perpendiculaire à la surface dans un cristal de silicium (001) implanté à une dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. (a) Image TEM en champ clair en condition deux ondes avec le vecteur de diffraction $\mathbf{g}=111$. (b) Déformation hors du plan obtenues par holographie électronique en champ sombre (d'après [N. Cherkashin et al., 2013]).

Cette déformation résulte de la réaction du cristal à la présence d'une contrainte compressive dans les plans parallèles à la surface du wafer. Cette contrainte joue donc un rôle déterminant lors de la formation et l'évolution des défauts étendus pendant le recuit. Toutefois, aucune étude n'a jusqu'à présent tenté de relier cette contrainte à la concentration d'hydrogène implanté.

I.2.2.3 Après recuit : platelets d'hydrogène

Pendant des recuits à relativement basse température (environ 200 à 300°C), des cavités plates circulaires désignées sous le terme de « platelets » apparaissent. Ces cavités renferment du dihydrogène sous forte pression et se forment selon deux familles de plans : {001} et {111}. En raison des symétries du cristal, il existe 7 variants des platelets (3 variants {001} et 4 variants {111}). La Figure I-7 montre une image TEM typique de platelets d'hydrogène formés dans un wafer (001).

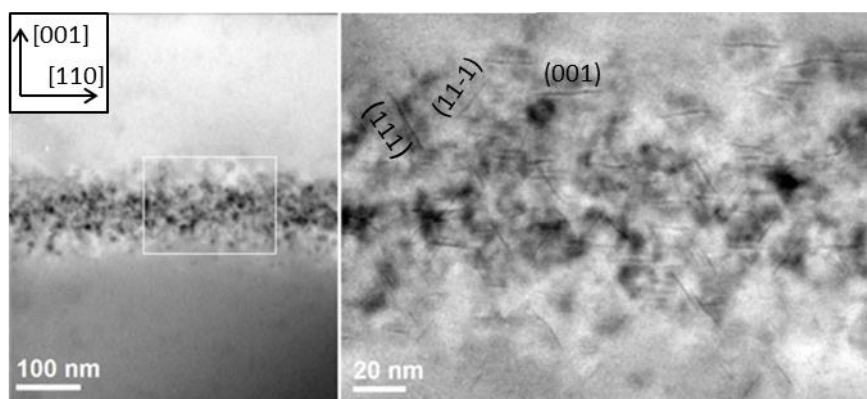


Figure I-7 Clichés TEM de platelets observés selon l'axe de zone [1-10] après une implantation d'hydrogène ($37 \text{ keV} - 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et un recuit ($350^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$) dans un wafer (001).

Les platelets sont le résultat d'une co-précipitation de lacunes et d'hydrogène amorcée à partir de certains germes que sont les complexes hydrogénés VH_4 et/ou V_2H_6 [Daix, 2009; Grisolia, 2000; Personnic, 2008; Reboredo et al., 1999]. La croissance des platelets au cours du recuit s'effectue par

des échanges d'hydrogène et de lacunes entre les platelets, selon un mécanisme de type maturation d'Ostwald conservative [Grisolia et al., 2000].

Les variants d'une même famille de plan, {111} ou {001}, ont les mêmes caractéristiques, et se forment donc, en principe, avec la même probabilité. Toutefois, lorsque les concentrations d'hydrogène implantés sont grandes, les platelets sont observés en majorité dans les plans parallèles à la surface [N. Cherkashin & Claverie, 2012; Di et al., 2007; Hebras et al., 2007; Nastasi et al., 2005]. Cet effet s'explique par une interaction entre le champ de déformation généré par les platelets et le fort champ de contrainte provoqué par l'implantation dans la région où ces platelets se forment. Plusieurs auteurs ont ainsi montré que les occurrences des platelets pouvaient fluctuer en modifiant le champ de contrainte présent dans la plaque implantée [Nastasi et al., 2005; Pitera & Fitzgerald, 2005; Reboh et al., 2013; Reboh et al., 2008]. Toutefois, ces études ne permettent pas de prédire quantitativement les occurrences des différents platelets formés. En effet, l'occurrence d'un variant dépend de la différence entre l'énergie libre de Gibbs de ce variant et l'énergie libre de Gibbs des autres variants. Or, l'énergie libre de Gibbs d'un platelet n'a jamais été déterminée.

1.2.2.4 Après recuit : nano et micro-fissures

Pour des recuits plus longs et des doses d'hydrogène suffisantes, des fissures de dimension nanométrique ou micrométrique apparaissent dans la couche implantée (Figure I-3). La formation et l'évolution de ces fissures a été étudiée par plusieurs travaux [S. Reboh, 2006; S. Personnic, 2008; N. Daix, 2009; J. D. Penot, 2010]. À partir d'observations par microscopie électronique *in-situ*, il a été montré que la formation des micro-fissures n'était pas liée à une augmentation progressive du diamètre des platelets. Il s'agit de la coalescence de plusieurs platelets dans les zones où ils sont en forte densité [N. Daix, 2009]. Lorsque plusieurs platelets sont suffisamment proches et leurs rayons suffisamment grands, leurs champs de contrainte se recouvrent et l'intensité de cette contrainte devient alors suffisante pour « ouvrir » la surface qui sépare les platelets.

En l'absence de raidisseur, les micro-fissures courbent le film de silicium qui les surmonte, et des cloques se forment à la surface du substrat.

Lorsqu'un raidisseur est solidarisé à la plaque implanté, il empêche la déformation du film implanté dans la direction perpendiculaire à la surface et les fissures vont croître latéralement dans le substrat (Figure I-8). Dans un premier temps, cette croissance s'effectuerait par deux mécanismes : la maturation d'Ostwald et la coalescence [J.-D. Penot et al., 2013; S. Personnic et al., 2008].

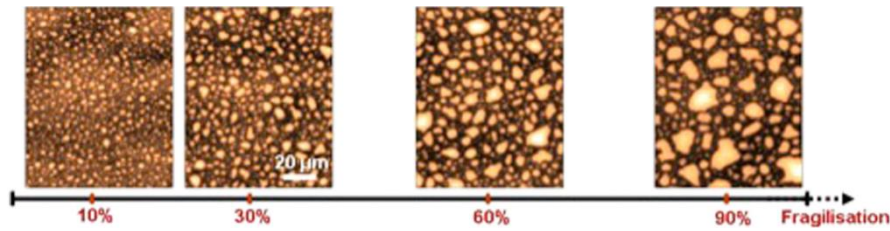


Figure I-8 Croissance de fissures enterrées formées dans un substrat de silicium implanté par hydrogène puis collé à un second substrat. Cette évolution est observée par microscopie optique en fonction du degré de fragilisation du substrat (d'après [J.-D. Penot et al., 2013]).

Pour des durées de recuits proches de la fracture, la coalescence devient le phénomène dominant. Cette croissance des microfissures se termine par le déclenchement d'une onde de fracture qui se propage dans le matériau à des vitesses de l'ordre de plusieurs kilomètres par seconde et permet la coalescence presque simultanée de toutes les fissures qui sont présentes dans le substrat [J. D. Penot, 2010].

I.3 Bilan et objectifs

Malgré de nombreux efforts, plusieurs mécanismes du procédé Smart Cut™ restent peu ou mal compris ce qui limite les voies d'optimisation. En particulier, l'état initial d'un wafer de silicium implanté par des ions hydrogène est relativement méconnu. Or, celui-ci joue un rôle prépondérant sur l'évolution du système jusqu'à la fracture. C'est pourquoi nous nous focaliserons dans ce travail sur les caractéristiques du système juste après l'implantation et dans les premiers instants du recuit.

Si la nature et l'évolution thermique des complexes formés à la suite de l'implantation à température ambiante ont été caractérisées d'après les spectres Raman ou infra-rouge, leurs concentrations et leurs distributions respectives restent inconnues.

De plus, le lien entre la présence de ces complexes, la contrainte et l'état de déformation qui sont générés par l'implantation n'a jamais été explicité.

Enfin, si l'évolution thermique des défauts étendus (platelets et fissures) a été étudiée, le mécanisme de nucléation des platelets n'a jamais été expliqué. Or, celle-ci joue un rôle déterminant sur l'évolution future du système.

Ce sont ces différents points que nous aborderons dans ce travail.

Références (Chapitre I.)

- Aspar, B., Moriceau, H., Jalaguier, E., Lagahe, C., Soubie, a., Biasse, B., ... Ghyselen, B. (2001). The generic nature of the Smart-Cut® process for thin film transfer. *Journal of Electronic Materials*, 30(7), 834–840. doi:10.1007/s11664-001-0067-2
- Bech Nielsen, B., Hoffmann, L., & Budde, M. (1996). SiH stretch modes of hydrogen — vacancy defects in silicon. *Materials Science and Engineering: B*, 36(1-3), 259–263. doi:10.1016/0921-5107(95)01260-5
- Cherkashin, N., & Claverie, A. (2012). *Characterization of Process-Induced Defects*. (A. Claverie & M. Mouis, Eds.) *Transmission Electron Microscopy in Micro-Nanoelectronics*. Hoboken, NJ USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/9781118579022
- Cherkashin, N., Reboh, S., Lubk, A., Hytch, M. J., & Claverie, A. (2013). Strain in Hydrogen-Implanted Si Investigated Using Dark-Field Electron Holography. *Applied Physics Express*, 6, 1–4.
- Daix, N. (2009). *Mécanismes de base dans la co-implantation hélium/hydrogène du silicium*.
- Deguet, C., Morales, C., Dechamp, J., Hartmann, J. M., Charvet, A. M., Moriceau, H., ... Mazure, C. (2004). Germanium-on-insulator (GeOI) structures realized by the Smart Cut/spl trade/ technology. In *2004 IEEE International SOI Conference (IEEE Cat. No.04CH37573)* (pp. 96–97). IEEE. doi:10.1109/SOI.2004.1391571
- Di Cioccio, L., Le Tiec, Y., Letertre, F., Jaussaud, C., & Bruel, M. (1996). Silicon carbide on insulator formation using the Smart Cut process. *Electronics Letters*, 32(12), 1144. doi:10.1049/el:19960717
- Di, Z., Wang, Y., Nastasi, M., Rossi, F., Lee, J. K., Shao, L., & Thompson, P. E. (2007). Investigation of stress-induced (100) platelet formation and surface exfoliation in plasma hydrogenated Si. *Applied Physics Letters*, 91(24), 244101. doi:10.1063/1.2822414
- Grisolia, J. (2000). *Evolution thermique des défauts introduits par implantation ionique d'hydrogène ou d'hélium dans le silicium et le carbure de silicium*.
- Grisolia, J., Ben Assayag, G., Claverie, A., Aspar, B., Lagahe, C., & Laanab, L. (2000). A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si. *Applied Physics Letters*, 76(7), 852. doi:10.1063/1.125606
- Hebras, X., Nguyen, P., Bourdelle, K. K., Letertre, F., Cherkashin, N., & Claverie, a. (2007). Comparison of platelet formation in hydrogen and helium-implanted silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 262(1), 24–28. doi:10.1016/j.nimb.2007.04.158
- Lavrov, E., Weber, J., Huang, L., & Nielsen, B. (2001). Vacancy-hydrogen defects in silicon studied by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 64(3), 035204. doi:10.1103/PhysRevB.64.035204
- Nastasi, M., Höchbauer, T., Lee, J. K., Misra, A., Hirth, J. P., Ridgway, M., & Lafford, T. (2005). Nucleation and growth of platelets in hydrogen-ion-implanted silicon. *Applied Physics Letters*, 86(15), 154102. doi:10.1063/1.1900309

- Penot, J. D. (2010). *Fragilisation et dynamique de la rupture du silicium implanté*.
- Penot, J.-D., Massy, D., Rieutord, F., Mazen, F., Reboh, S., Madeira, F., ... Kononchuk, O. (2013). Development of microcracks in hydrogen-implanted silicon substrates. *Journal of Applied Physics*, 114(12), 123513. doi:10.1063/1.4821239
- Personnic, S. (2008). *Etude des mécanismes de rupture du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie Smart Cut™*.
- Personnic, S., Bourdelle, K. K., Letertre, F., Tauzin, a., Cherkashin, N., Claverie, A., ... Klocker, H. (2008). Impact of the transient formation of molecular hydrogen on the microcrack nucleation and evolution in H-implanted Si (001). *Journal of Applied Physics*, 103(2), 023508. doi:10.1063/1.2829807
- Pitera, A. J., & Fitzgerald, E. a. (2005). Hydrogen gettering and strain-induced platelet nucleation in tensilely strained Si_{0.4}Ge_{0.6}/Ge for layer exfoliation applications. *Journal of Applied Physics*, 97(10), 104511. doi:10.1063/1.1900928
- Reboh, S. (2008). *Defect engineering in H and He implanted Si*.
- Reboh, S., Barbot, J. F., Vallet, M., Beaufort, M.-F., Rieutord, F., Mazen, F., ... Grilhé, J. (2013). Nanoscale organization by elastic interactions between H and He platelets in Si. *Journal of Applied Physics*, 114(7), 073517. doi:10.1063/1.4818812
- Reboh, S., Beaufort, M.-F., Barbot, J. F., Grilhé, J., & Fichtner, P. F. P. (2008). Orientation of H platelets under local stress in Si. *Applied Physics Letters*, 93(2), 022106. doi:10.1063/1.2958212
- Reboredo, F., Ferconi, M., & Pantelides, S. (1999). Theory of the Nucleation, Growth, and Structure of Hydrogen-Induced Extended Defects in Silicon. *Physical Review Letters*, 82(24), 4870–4873. doi:10.1103/PhysRevLett.82.4870
- SOITEC. (n.d.). La technologie Smart Cut™. Retrieved from http://www.soitec.com/pdf/Soitec_SmartCut_FR.pdf
- Sousbie, N., Capello, L., Eymery, J., Rieutord, F., & Lagahe, C. (2006). X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon. *Journal of Applied Physics*, 99(10), 103509. doi:10.1063/1.2198928
- Tauzin, A., Akatsu, T., Rabarot, M., Dechamp, J., Zussy, M., Moriceau, H., ... Kernevez, N. (2005). Transfers of 2-inch GaN films onto sapphire substrates using Smart Cut™ technology. *Electronics Letters*, 41(11), 668. doi:10.1049/el:20051038
- Weldon, M. K., Marsico, V. E., Chabal, Y. J., Agarwal, a., Eaglesham, D. J., & Sapjeta, J. (1997). On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15(4), 1065–1073.

II.

Déformation et contrainte engendrées par l'implantation d'hydrogène dans le silicium

II.1	Introduction.....	16
II.2	Théorie des milieux continus : déformation, contrainte et élasticité	16
II.2.1	Contrainte dans un matériau	16
II.2.2	Déformation dans un matériau	17
II.2.3	Relations d'élasticité dans un matériau homogène.....	18
II.2.4	Valeurs moyennes des constantes élastiques du silicium.....	22
II.3	Déformations et contraintes dans le silicium implanté par des ions hydrogène.....	27
II.3.1	Relations d'élasticité	27
II.3.2	Mesures des déformations générées par l'implantation d'hydrogène.....	31
II.3.3	Variations du coefficient de Poisson avec la concentration d'hydrogène	34
II.3.4	Contrainte générée par l'implantation d'hydrogène dans le silicium.....	36
II.4	Conclusion	42

II.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude des contraintes et des déformations générés par l'implantation d'hydrogène dans le silicium. Dans une première partie, nous rappellerons les fondements de la théorie de l'élasticité. Dans la deuxième partie, nous montrerons que l'implantation d'hydrogène dans le silicium génère une contrainte compressive dans les plans parallèles à la surface du substrat et donc une déformation dans la direction perpendiculaire à cette surface. Les différentes relations élastiques décrivant ce phénomène seront alors explicitées.

Enfin, à partir de mesures expérimentales, nous établirons une loi empirique liant déformation et concentration d'hydrogène, mais aussi contrainte et concentration d'hydrogène.

II.2 Théorie des milieux continus : déformation, contrainte et élasticité

Dans cette partie, nous détaillons les différentes sollicitations que peuvent subir les matériaux sous contrainte ainsi que leur réaction par la modification de leur volume. Puis, nous rappelons les relations liant contrainte et déformation régies par les relations d'élasticité.

II.2.1 Contrainte dans un matériau

Une contrainte est générée lorsqu'une force est appliquée sur une surface d'un matériau. La définition d'une contrainte nécessite donc de spécifier l'amplitude et la direction de la force mais aussi la surface sur laquelle elle s'applique. Considérons un cube de volume infinitésimal, nous pouvons appliquer à ce cube des forces selon les trois directions des vecteurs de base \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} par rapport à chacune des faces du cube et ainsi aboutir à neuf composantes indépendantes permettant de décrire l'état de contrainte de ce cube.

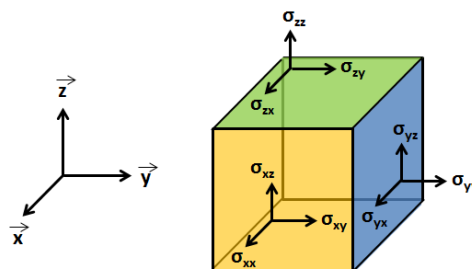


Figure II-1 Expression des composantes du tenseur des contraintes dans la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

La Figure II-1 représente les neuf éléments de la contrainte dans la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. Le premier indice correspond à la face du cube concernée par la contrainte, alors que le deuxième indice nous indique la direction de cette force. Il existe donc deux types de contrainte, les contraintes normales ou principales, où les indices sont répétés, et les contraintes dites « de cisaillement », où les indices sont alternés. Une contrainte normale est une contrainte dont la force appliquée est normale à la surface

sur laquelle elle agit. Une contrainte normale de valeur positive décrit une contrainte en tension alors qu'une valeur négative décrit une compression. Les contraintes de cisaillement sont des contraintes dont la force est appliquée dans une direction appartenant au plan sur lequel elles agissent.

Le tenseur des contraintes étant symétrique, il se réduit à six composantes indépendantes qui s'expriment sous la forme d'une matrice (3x3) ou d'un vecteur à l'aide de la notation de Voigt comme :

Notation matricielle

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (II.1)$$

Notation de Voigt

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (II.2)$$

II.2.2 Déformation dans un matériau

Une déformation décrit la modification d'une dimension (ou des dimensions) d'un objet sous l'action d'une contrainte. Dans le cas général, le déplacement d'un point P vers un point P' lié à la déformation d'un corps dans un espace tridimensionnel peut s'exprimer par rapport aux dimensions de ce corps lorsqu'il n'est pas déformé. Il existe donc neuf composantes de la déformation qui correspondent aux dérivées premières des composantes du déplacement. Dans le cas d'un cube déformé de dimensions infinitésimales, le tenseur des déformations s'écrit de la façon suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (II.3)$$

Pour certaines directions, les composantes de la déformation prennent une forme particulière. C'est le cas pour ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} qui sont définies comme les composantes de déformation normale. La forme générale de ces déformations se réduit à :

$$\varepsilon_{ii} = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) \quad (II.4)$$

Les autres composantes de la déformation sont des termes croisés, et décrivent une déformation particulière dénommée déformation de cisaillement. Il s'agit de composantes de la déformation lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée.

Dans la relation (II.3), l'inversion des indices i et j mène à une relation identique. Ce qui nous amène à la conclusion qu'il n'existe que trois composantes de cisaillement indépendantes notées :

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad (\text{II.5})$$

$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \quad (\text{II.6})$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) \quad (\text{II.7})$$

Une source de confusion courante, vient du fait que certains auteurs se servent d'une notation différente pour noter ces composantes en supprimant le coefficient un demi et utilisent alors le symbole γ :

$$\gamma_{ij} = \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) = 2\varepsilon_{ij} \quad (\text{II.8})$$

Le tenseur des déformations peut se simplifier et s'écrire sous forme matricielle avec six composantes indépendantes. La notation de Voigt permet enfin de l'écrire sous la forme d'un vecteur à 6 composantes défini par convention comme :

Notation matricielle

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 2\varepsilon_{xy} & 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} & 2\varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} & \gamma_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Notation de Voigt

$$\varepsilon_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Les termes de la déformation s'expriment sans unité, cependant, les valeurs de la déformation étant très faibles dans nos travaux, il est courant d'utiliser les valeurs de déformation en pourcentage.

II.2.3 Relations d'élasticité dans un matériau homogène

L'élasticité est la propriété d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte puis à retrouver sa forme initiale une fois cette contrainte supprimée. Il s'agit donc d'une modification réversible du volume d'un matériau, par opposition à la déformation plastique où le matériau est déformé de façon irréversible. La « limite élastique » est la contrainte limite qui sépare la déformation élastique de la déformation plastique. Il existe deux domaines d'élasticité, le premier est linéaire et concerne les faibles déformations. Lorsque les déformations sont plus élevées, la relation entre contrainte et

déformation n'est plus linéaire. Cependant, dans le cadre de nos travaux, les déformations étudiées sont faibles et nous resterons dans le régime linéaire de l'élasticité.

Les constantes élastiques sont les constantes qui relient la déformation à la contrainte. Dans l'approximation linéaire, elles s'écrivent en utilisant la loi de Hooke [Landau & Lifchitz, 1959] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.11})$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{II.12})$$

où C_{ijkl} est défini comme le tenseur d'élasticité et S_{ijkl} le tenseur de complaisance. Puisque ce sont des tenseurs d'ordre 4, ils possèdent chacun 81 composantes. Cependant, ils peuvent être réduits à 21 composantes indépendantes pour un matériau anisotrope en raison des symétries du tenseur des contraintes et du tenseur des déformations. En utilisant la notation de Voigt et la relation de passage décrite dans le Tableau II-1, les tenseurs peuvent être notés sous forme matricielle et la relation de Hooke devient alors :

$$\sigma_m = C_{mn} \varepsilon_n \quad (\text{II.13})$$

$$\varepsilon_m = S_{mn} \sigma_n \quad (\text{II.14})$$

ij ou kl	11	22	33	23	31	12	32	13	21
m ou n	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tableau II-1 Règle de transformation des indices entre la notation tensorielle et la notation matricielle.

II.2.3.1 Constantes élastiques du silicium selon les axes principaux

Le silicium étant un matériau orthotropique, c'est-à-dire qu'il possède au moins deux plans de symétrie orthogonaux, il suffit de neuf composantes pour décrire complètement le tenseur élastique.

En utilisant la notation de Voigt, celui-ci s'écrit alors :

$$C_{mn} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Dans le repère défini par les directions principales $\{ 0, 0, 1 \}$, le système présente des symétries supplémentaires et le nombre de composantes indépendantes de la matrice C_{ij} se réduit à trois : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Cette simplification est aussi valable pour la matrice S_{ij} qui ne dépend que de S_{11} , S_{12} et S_{44} . Ces valeurs sont disponibles dans la littérature et proviennent de mesures expérimentales [Levinshtein, Rumyantsev, & Shur, 1996; Mason, 1958].

En tenant compte de ces simplifications, la matrice élastique C_{mn} s'écrit finalement :

$$C_{mn} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}_{\{001\}} \quad (II.16)$$

$$C_{mn} = \begin{pmatrix} 165.7 & 63.9 & 63.9 & 0 & 0 & 0 \\ 63.9 & 165.7 & 63.9 & 0 & 0 & 0 \\ 63.9 & 63.9 & 165.7 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 79.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 79.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 79.6 \end{pmatrix}_{\{001\}} \quad [\text{GPa}] \quad (II.17)$$

II.2.3.2 Constantes élastiques du silicium dans un repère quelconque

Dans le cas général, les constantes élastiques peuvent être définies dans un autre repère avec la relation de passage suivante :

$$C'_{ijkl} = T_{ig}T_{jh}C_{ghmn}T_{km}T_{ln} \quad (II.18)$$

où T_{ij} est la matrice de passage qui transforme le vecteur \vec{x} dans la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ en \vec{x}' dans la nouvelle base $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$ tel que :

$$x'_i = T_{ij}x_j \quad (II.19)$$

Il est intéressant de noter que l'inverse de la matrice de passage T_{ij} est égale à sa transposée. Cela permet d'inverser facilement la matrice T_{ij} et de connaître la matrice de passage de la nouvelle base vers l'ancienne. Une façon rapide de déterminer la matrice de passage consiste à écrire en ligne les composantes des vecteurs $(\vec{x}', \vec{y}' \text{ et } \vec{z}')$ de la nouvelle base exprimées dans le repère de coordonnées de l'ancienne base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. Un exemple de changement de base vers un repère quelconque est donné dans la Figure II-2.

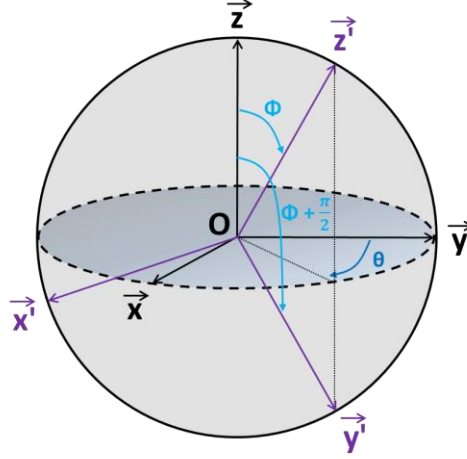


Figure II-2 Transformation de la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ vers la base $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$ à la suite de deux rotations définies par les angles θ et Φ .

Cette transformation permet de passer d'une base définie par les directions \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} à une base $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$ en utilisant deux rotation consécutives. La première est définie comme une rotation autour de l'axe z d'un angle θ et la seconde par une rotation d'un angle Φ autour de l'axe x' . De cette façon, le vecteur \vec{z} se transforme en :

$$\vec{z}' = \begin{pmatrix} \sin \Phi \cos \theta \\ \sin \Phi \sin \theta \\ \cos \Phi \end{pmatrix}_{(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})} \quad (\text{II.20})$$

Le vecteur \vec{y} devient :

$$\vec{y}' = \begin{pmatrix} \sin \left(\Phi + \frac{\pi}{2} \right) \cos \theta \\ \sin \left(\Phi + \frac{\pi}{2} \right) \sin \theta \\ \cos \left(\Phi + \frac{\pi}{2} \right) \end{pmatrix}_{(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})} \quad (\text{II.21})$$

Et le vecteur \vec{x}' est déduit à partir du produit vectoriel $\vec{y}' \times \vec{z}'$. La matrice de passage vers la nouvelle base s'écrit donc :

$$T_{ij} = \begin{pmatrix} x'_1 & x'_2 & x'_3 \\ \sin \left(\Phi + \frac{\pi}{2} \right) \cos \theta & \sin \left(\Phi + \frac{\pi}{2} \right) \sin \theta & \cos \left(\Phi + \frac{\pi}{2} \right) \\ \sin \Phi \cos \theta & \sin \Phi \sin \theta & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (\text{II.22})$$

avec $\vec{x}' = \vec{y}' \times \vec{z}' = \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix}_{(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})}$

II.2.4 Valeurs moyennes des constantes élastiques du silicium

En utilisant la matrice de passage définie au paragraphe précédent (II.22), nous pouvons calculer les valeurs des modules de Young, des modules de cisaillement et des coefficients de Poisson du silicium dans différents systèmes de coordonnées [Wortman & Evans, 1965]. Ces résultats nous permettront de calculer les valeurs moyennes de ces constantes.

II.2.4.1 Module de cisaillement

Le module de cisaillement ou second coefficient de Lamé est noté μ ou parfois G (module de Coulomb). Il caractérise la relation entre une contrainte de cisaillement et une déformation de cisaillement. La Figure II-3 décrit par exemple la relation entre σ_{zy} et γ_{zy} . Pour rappel, σ_{zy} correspond à une force exercée dans la direction \vec{y} sur la surface de normale \vec{z} , et γ_{zy} au déplacement relatif $\frac{\Delta Ly}{Lz}$ approximativement égal à l'écart à l'angle droit (noté γ dans la figure). Le module de cisaillement μ_{zy} est alors le facteur qui relie γ_{xy} et σ_{xy} :

$$\sigma_r \stackrel{\text{def}}{=} \mu_r \gamma_r \quad (II.23)$$

avec $r = 4, 5, 6$ (Notation de Voigt)

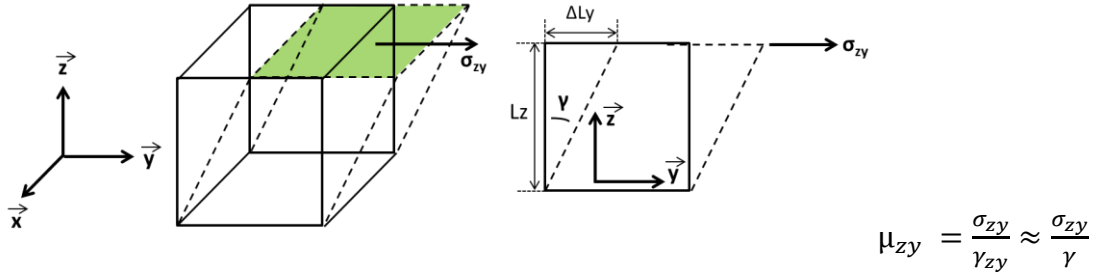


Figure II-3 Description macroscopique du module de cisaillement vue en perspective et vue de côté.

Le module de cisaillement peut être exprimé à partir des valeurs du tenseur de complaisance tel que :

$$\mu_r = \frac{1}{S_{rr}} \quad (II.24)$$

avec $r = 4, 5, 6$ (Notation de Voigt)

Puisqu'il est possible de calculer le tenseur de complaisance dans une base $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$ quelconque définie par les angles Φ et θ en utilisant la transformation (II.22), l'expression (II.24) et la transformation (II.22) permettent de calculer les valeurs des modules de cisaillement dans différentes bases. La Figure II-4 permet de visualiser les variations des valeurs de $\mu_4 (= \mu_{yz})$, $\mu_5 (= \mu_{zx})$ et $\mu_6 (= \mu_{xy})$ pour différentes valeurs de Φ et θ .

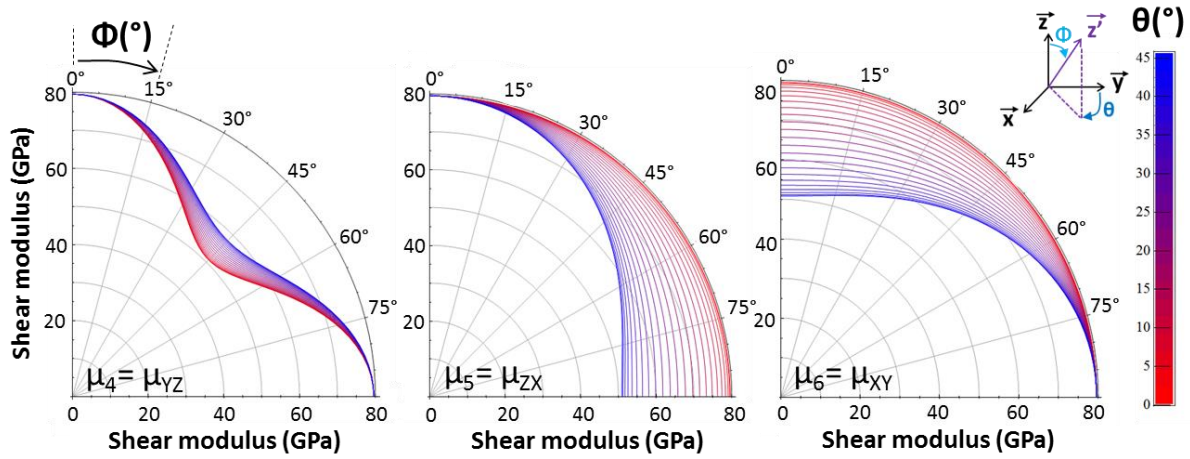


Figure II-4 Variation des modules de cisaillement μ_4 , μ_5 et μ_6 dans différents repères de coordonnées définis par les angles θ et Φ .

Sur cette figure, les valeurs des modules de cisaillement sont exprimées dans un repère polaire en fonction de la distance à l'origine et de l'angle Φ représenté entre 0 et 90°. Chaque courbe de couleur correspond à une rotation d'angle θ donnée, avec θ étant compris entre 0° (rouge) et 45° (bleu). Notons qu'il n'est pas nécessaire de balayer des angles plus grands du fait des symétries du cristal. Pour des valeurs de θ supérieures à 45°, les modules de cisaillement sont superposés à ceux obtenus entre 0 et 45° à cause de la symétrie miroir. De plus, il y a une répétition du « motif » du premier cadran (Φ compris entre 0° et 90°) sur les trois autres cadrans (Φ entre 90° et 360°).

Si nous nous intéressons à des wafers de type (113), (112), (111) et (110), nous pouvons retrouver les directions $\vec{z}' = [113]$, $[112]$, $[111]$ et $[110]$ sur la figure, à partir de la courbe bleue ($\theta=45^\circ$), pour des inclinaisons de Φ de 25°, 35°, 55° et 90°, respectivement.

De façon globale, les variations du module de cisaillement sont comprises entre 50 et 80 GPa. Nous pouvons calculer la valeur moyenne du module de cisaillement $\langle \mu \rangle$ en prenant la valeur moyenne de μ_4 , μ_5 et μ_6 pour toutes les valeurs de θ et de Φ possibles. Nous obtenons alors :

$$\langle \mu \rangle = 70.7 \text{ GPa} \quad (\text{II.25})$$

II.2.4.2 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson, noté ν , décrit la réaction transversale du matériau lorsque celui-ci subit une contrainte axiale. Il est défini tel que :

$$\nu_{ij} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{-\varepsilon_{jj}}{\varepsilon_{ii}} \quad (\text{II.26})$$

où i indique la direction d'application de la contrainte.

La Figure II-5 illustre, par exemple, le coefficient de Poisson ν_{yz} , qui décrit le rapport entre la déformation selon l'axe z et la déformation selon l'axe y , en réaction à une contrainte axiale σ_{yy} .

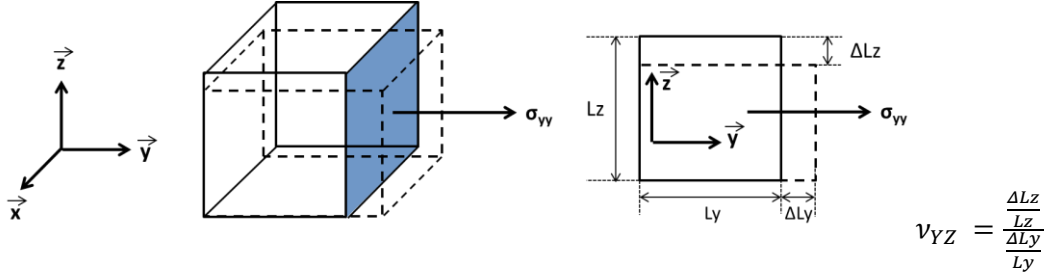


Figure II-5 Description macroscopique du coefficient de Poisson vue en perspective et vue de côté.

Le coefficient de Poisson n'a pas d'unité et sa valeur peut varier entre -1 et 0.5. Ce coefficient peut être exprimé en fonction du tenseur de complaisance par la relation :

$$\nu_{ij} = \frac{-S_{ij}}{S_{ii}} \quad (\text{II.27})$$

Dans le silicium, en raison des symétries, il existe trois coefficients de Poisson indépendants (ν_{zx} , ν_{xy} et ν_{yz}). La Figure II-6 représente les variations de ces coefficients dans différentes bases en fonction de θ et de Φ .

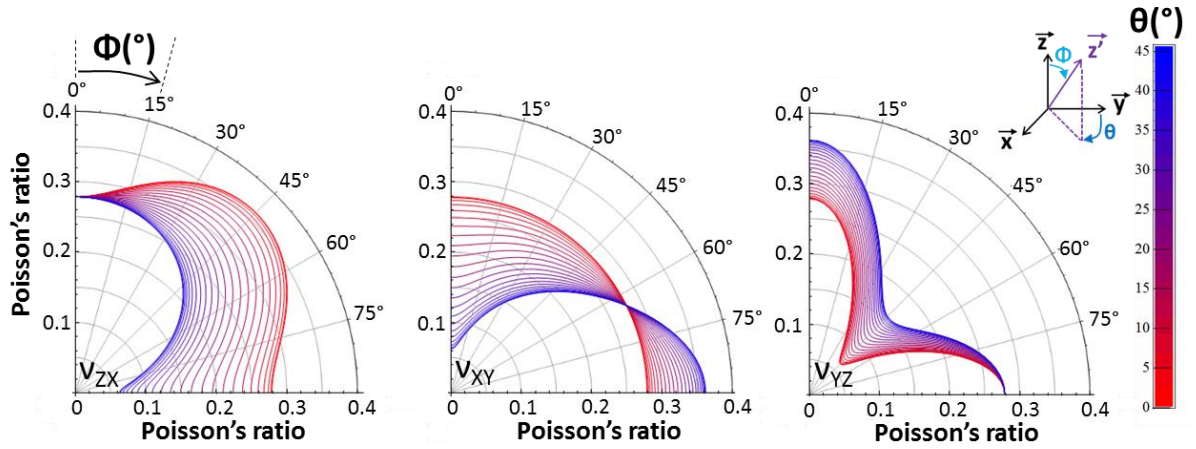


Figure II-6 Variation des coefficients de Poisson ν_{zx} , ν_{xy} et ν_{yz} dans différents repères de coordonnées définis par les angles θ et Φ .

Pour bien interpréter cette figure, il faut considérer que la force est appliquée dans la direction \mathbf{i}' , c'est-à-dire la direction de \mathbf{i} une fois la transformation (II.22) appliquée. De même, les déformations à considérer sont définies dans la nouvelle base.

Certaines situations permettent d'obtenir une valeur maximale du coefficient de Poisson dans une direction et minimale dans une autre. Par exemple, pour un wafer (110) ($\mathbf{z}'=[011]$, pour $\theta=0^\circ$ et $\Phi=45^\circ$), $\nu_{yz}=0.36$ alors que $\nu_{zx}=0.06$. La déformation transversale du silicium (110) est donc significativement différente suivant que la contrainte est orientée selon l'axe z ou x .

Pour terminer, la valeur moyenne du coefficient de Poisson $\langle \nu \rangle$ est calculée en prenant la valeur moyenne de ν_{zx} , ν_{xy} et ν_{yz} pour toutes les valeurs de θ et de Φ possibles. Nous obtenons alors :

$$\langle \nu \rangle = 0.234 \quad (II.28)$$

II.2.4.3 Module de Young

Le module de Young, noté E (parfois Y), est le coefficient qui relie la déformation normale à la contrainte normale. Il est le module le plus intuitif (Figure II-7) et s'écrit :

$$E_{ii} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sigma_{ii}}{\varepsilon_{ii}} \quad (II.29)$$

où i est la direction d'application de la force.

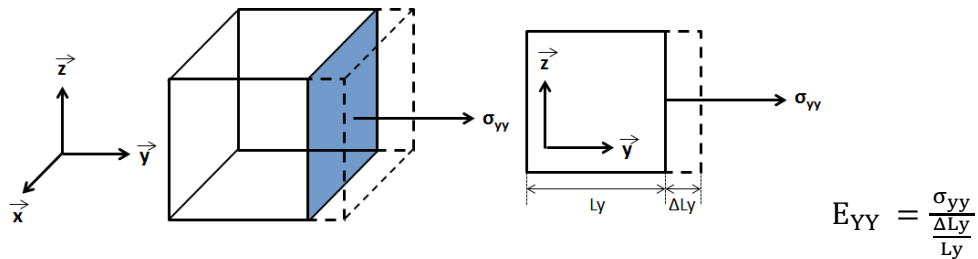


Figure II-7 Description macroscopique du module de Young, vue en perspective et vue de côté.

Le module de Young s'exprime en fonction des constantes élastiques par :

$$E_{ii} = \frac{1}{S_{ii}} \quad (II.30)$$

Les modules de Young (E_{xx} , E_{yy} et E_{zz}) peuvent être exprimés dans différentes bases grâce à la transformation (II.22) établie au paragraphe précédent (Figure II-8).

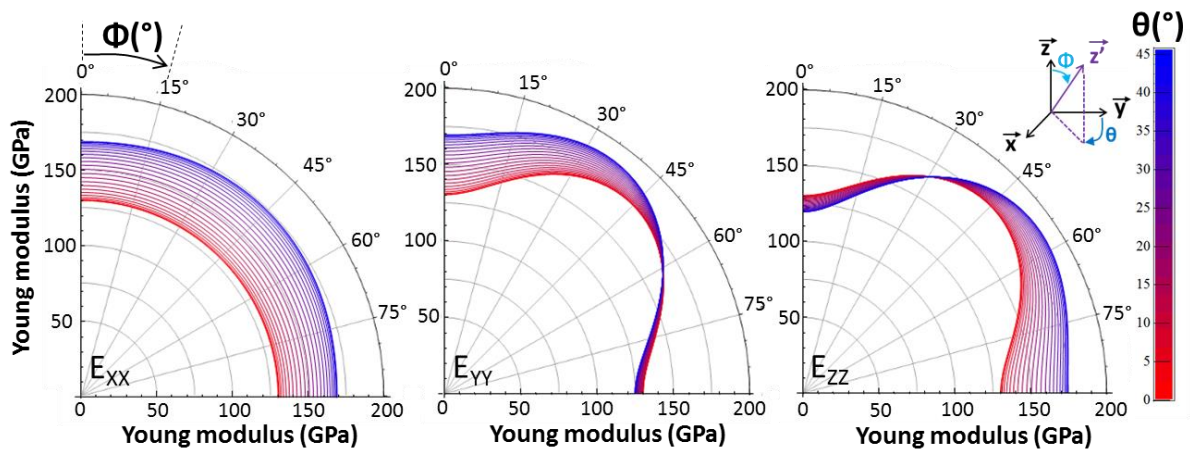


Figure II-8 Variation du module de Young E_{xx} , E_{yy} et E_{zz} dans différents repères de coordonnées définis par les valeurs de θ et Φ .

Les variations des modules de Young sont comprises entre 130 et 190 GPa. Une valeur maximale du module de Young, $E_{zz}=190$ GPa, est atteinte lorsque $\theta=45^\circ$ et $\Phi=55^\circ$. Ce qui signifie que la direction définie par ces angles (c'est-à-dire la direction [111]), est la plus difficile à déformer en traction (ou en compression).

Enfin, le module de Young moyen $\langle E \rangle$ est calculé comme la moyenne des modules E_{xx} , E_{yy} et E_{zz} sur l'ensemble des valeurs de θ et de Φ possibles :

$$\langle E \rangle = 157 \text{ GPa} \quad (\text{II.31})$$

II.3 Déformations et contraintes dans le silicium implanté par des ions hydrogène

II.3.1 Relations d'élasticité

II.3.1.1 Cas général

Suite à l'implantation d'hydrogène, les défauts introduits dans le cristal augmentent le volume de la maille élémentaire du silicium. Cette variation du volume de la maille, notée ΔV , s'écrit :

$$\Delta V = V_{SiH} - V_{Si} \quad (II.32)$$

où $V_{Si}(= a_{Si}^3)$ est le volume de la maille de silicium « pur » et V_{SiH} le volume moyen de la maille de silicium comportant de l'hydrogène et étant relaxée (Figure II-9). Cette nouvelle maille peut être modélisée comme celle d'un alliage « SiH » de paramètre de maille a_{SiH} , tel que $V_{SiH} = a_{SiH}^3$.

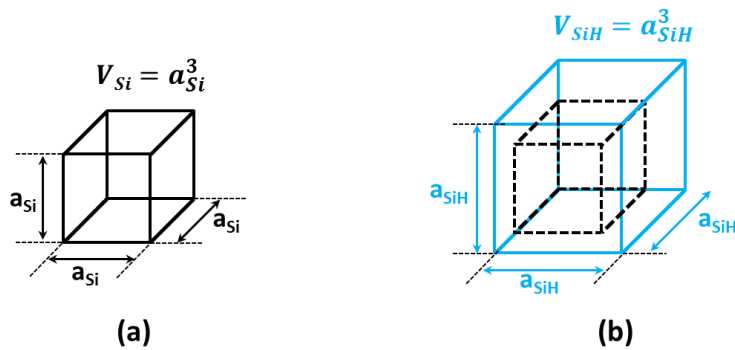


Figure II-9 Volume de la maille (a) de silicium « pur » et (b) de la maille de silicium implanté par hydrogène et relaxée.

Cependant, l'implantation ne concerne que la partie supérieure du cristal, le reste du wafer conserve son paramètre de maille. L'alliage formé est donc sous contrainte dans le plan parallèle à la surface, celui-ci se déforme pour s'adapter aux paramètres du silicium « pur » dans les directions du plan (Figure II-10). En réaction, l'alliage se déforme dans la direction perpendiculaire à la surface, et son paramètre de maille dans la direction hors du plan devient égal à a_z .

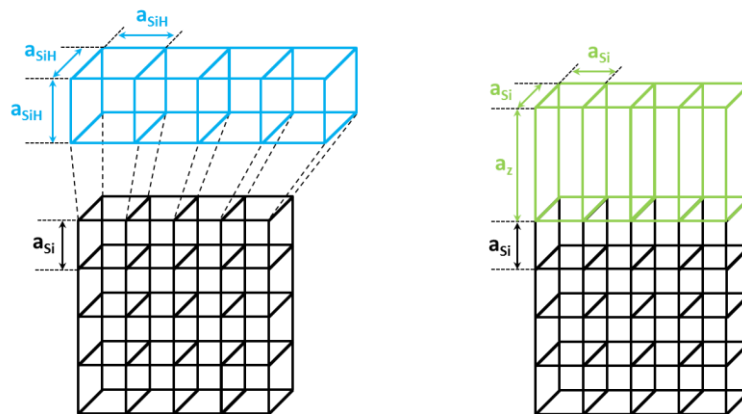


Figure II-10 Contrainte imposée à l'alliage « SiH » reposant sur un substrat de silicium « pur ».

La maille de l'alliage « SiH » est donc comprimée dans les directions du plan (ε_{xx}) et en tension hors du plan (ε_{zz}). Ces déformations s'écrivent :

$$\varepsilon_{zz}^{\text{def}} = \frac{a_z^{\text{final}} - a_z^{\text{initial}}}{a_z^{\text{initial}}} = \frac{a_z - a_{SiH}}{a_{SiH}} \quad (\text{II.33})$$

$$\varepsilon_{xx}^{\text{def}} = \frac{a_x^{\text{final}} - a_x^{\text{initial}}}{a_x^{\text{initial}}} = \frac{a_{Si} - a_{SiH}}{a_{SiH}} \quad (\text{II.34})$$

Etant donné que a_{Si} est inférieur à a_{SiH} , la déformation ε_{xx} est négative. À l'opposé, le paramètre de maille augmente dans la direction hors du plan ($a_z > a_{SiH}$), ε_{zz} est donc lui positif. Cet effet est analogue à celui observé après épitaxie d'une couche de SiGe sur un substrat de silicium. Sous ces conditions le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations s'écrivent :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.35})$$

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II.36})$$

D'après les relations d'élasticité, nous obtenons les équations suivantes :

$$\sigma_{xx} = (C_{11} + C_{12}) \cdot \varepsilon_{xx} + C_{13} \cdot \varepsilon_{zz} \quad (\text{II.37})$$

$$\sigma_{yy} = (C_{12} + C_{22}) \cdot \varepsilon_{xx} + C_{23} \cdot \varepsilon_{zz} \quad (\text{II.38})$$

$$\varepsilon_{xx} = -\frac{C_{33}}{C_{13} + C_{23}} \cdot \varepsilon_{zz} \quad (\text{II.39})$$

En incorporant (II.39) dans (II.37) et (II.38), nous obtenons alors l'expression de σ_{xx} et σ_{yy} en fonction de ε_{xx} :

$$\sigma_{xx} = \left(C_{11} + C_{12} - \frac{C_{13}(C_{13} + C_{23})}{C_{33}} \right) \varepsilon_{xx} \quad (\text{II.40})$$

$$\sigma_{yy} = \left(C_{12} + C_{22} - \frac{C_{23}(C_{13} + C_{23})}{C_{33}} \right) \varepsilon_{xx} \quad (\text{II.41})$$

Toutefois, les déformations mesurées expérimentalement sont toujours définies en prenant pour référence la maille de silicium, elles seront notées ici avec l'exposant ^{Si}. Ainsi, vis-à-vis du substrat, la déformation de l'alliage est nulle dans le plan et égale à $\varepsilon_{zz}^{\text{Si}}$ hors du plan :

$$\varepsilon_{zz}^{\text{Si def}} = \frac{a_z^{\text{final}} - a_{Si}}{a_{Si}} = \frac{a_z - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (\text{II.42})$$

$$\varepsilon_{xx}^{\text{Si def}} = \frac{a_x^{\text{final}} - a_{Si}}{a_{Si}} = \frac{a_{Si} - a_{Si}}{a_{Si}} = 0 \quad (\text{II.43})$$

Exprimons maintenant les relations entre les déformations définies par rapport à l'alliage relaxé et les déformations définies par rapport au silicium « pur ». La combinaison des définitions (II.33), (II.34), (II.39) et (II.42) permet d'obtenir :

$$\varepsilon_{zz}^{Si} = \frac{-\varepsilon_{xx} \left(\frac{C_{13} + C_{23} + C_{33}}{C_{33}} \right)}{\varepsilon_{xx} + 1} \quad (\text{II.44})$$

Dans le cadre de l'implantation d'hydrogène dans le silicium, les valeurs des déformations sont de l'ordre du pourcent [Sousbie et al., 2006]. Le dénominateur $(\varepsilon_{xx} + 1)$ est donc voisin de 1 et l'expression (II.44) se simplifie :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{zz}^{Si} &\simeq -\varepsilon_{xx} \left(\frac{C_{13} + C_{23} + C_{33}}{C_{33}} \right) \\ &\simeq -\varepsilon_{xx} \left(\frac{C_{13} + C_{23}}{C_{33}} \right) - \varepsilon_{xx} \\ &\simeq \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} \end{aligned} \quad (\text{II.45})$$

En injectant (II.45) dans (II.40) et (II.41), nous exprimons finalement les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} en fonction en fonction de la déformation mesurée ε_{zz}^{Si} :

$$\sigma_{xx} = - \left(\frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - C_{13}(C_{13} + C_{23})}{C_{13} + C_{23} + C_{33}} \right) \varepsilon_{zz}^{Si} \quad (\text{II.46})$$

$$\sigma_{yy} = - \left(\frac{C_{33}(C_{12} + C_{22}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})}{C_{13} + C_{23} + C_{33}} \right) \varepsilon_{zz}^{Si} \quad (\text{II.47})$$

II.3.1.2 Cas du silicium (001)

Lorsque l'hydrogène est implanté dans un substrat de type (001), les équations (II.45), (II.40) et (II.46) ont alors une forme réduite liée aux symétries du tenseur d'élasticité :

$$\varepsilon_{xx}^{(001)} = - \left(\frac{C_{11}}{2C_{12} + C_{11}} \right) \varepsilon_{zz}^{Si(001)} \quad (\text{II.48})$$

$$\sigma_{xx}^{(001)} = \sigma_{yy}^{(001)} = \left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}} \right) \varepsilon_{xx}^{(001)} \quad (\text{II.49})$$

$$\sigma_{xx}^{(001)} = \sigma_{yy}^{(001)} = - \left(\frac{C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{12}^2}{2C_{12} + C_{11}} \right) \varepsilon_{zz}^{Si(001)} \quad (\text{II.50})$$

II.3.1.3 Cas du silicium considéré comme isotrope

Si le silicium est considéré comme isotrope, les relations précédentes peuvent être réécrites en fonction du module de Young, du coefficient de Poisson et du module de cisaillement. Les valeurs des coefficients élastiques utilisées sont les valeurs moyennes calculées précédemment (II.2.4). Sans s'attarder sur les calculs, dans ce cas, les équations précédentes s'écrivent :

$$\varepsilon_{xx}^{(iso)} \approx -\left(\frac{1 - \langle \nu \rangle}{1 + \langle \nu \rangle}\right) \varepsilon_{zz}^{Si (iso)} \quad (II.51)$$

$$\sigma_{xx}^{(iso)} \approx \frac{\langle E \rangle}{1 - \langle \nu \rangle} \varepsilon_{xx}^{(iso)} \quad (II.52)$$

$$\sigma_{xx}^{(iso)} \approx -2 \langle \mu \rangle \varepsilon_{zz}^{Si (iso)} \quad (II.53)$$

II.3.2 Mesures des déformations générées par l'implantation d'hydrogène

II.3.2.1 Déformations générées dans un wafer de silicium (001)

Des implantations d'hydrogène à 37keV ont été réalisées dans un wafers de silicium (001) avec des doses croissantes de 0.5×10^{16} , 1.0×10^{16} , 1.5×10^{16} , 2.5×10^{16} et $2.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Les plaques utilisées ont été recouvertes au préalable d'un oxyde de silicium de 145nm d'épaisseur.

Pour mesurer les déformations générées par l'implantation d'hydrogène en fonction de la profondeur, nous avons utilisé l'holographie électronique en champ sombre et la diffraction des rayons X. Ces deux techniques expérimentales sont décrites en annexe. De plus, nous avons mesuré la concentration d'hydrogène en fonction de la profondeur par SIMS.

La Figure II-11 montre les variations de la concentration d'hydrogène et de la déformation hors du plan en fonction de la profondeur pour les différentes doses.

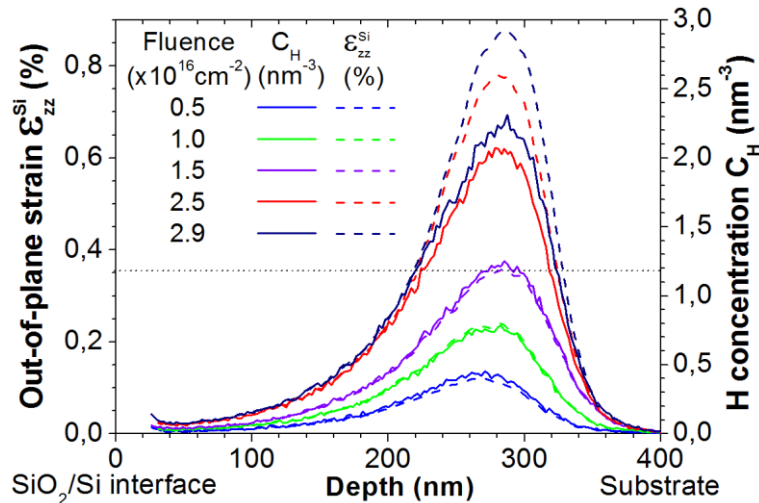


Figure II-11 Variations de la déformation hors du plan (tirets) et de la concentration d'hydrogène (traits pleins) pour plusieurs doses d'hydrogène implantées à 37keV en fonction de la profondeur.

Les maxima de concentrations sont situés à environ 280nm en dessous de l'interface SiO_2/Si . Les valeurs maximales de la concentration d'hydrogène varient de 0.4 à 2.3 nm^{-3} , soit 0.8 à 4.6% en densité atomique selon la dose implantée. Les valeurs maximales de la déformation hors du plan varient elles de 0.1 à 0.9% et sont situées à la même profondeur que le maximum de concentration en hydrogène.

En faisant correspondre une concentration d'hydrogène mesurée à une profondeur à la déformation mesurée à cette même profondeur, nous pouvons établir une relation graphique entre la déformation $\varepsilon_{zz}^{\text{Si}}$ et la concentration d'hydrogène (Figure II-12).

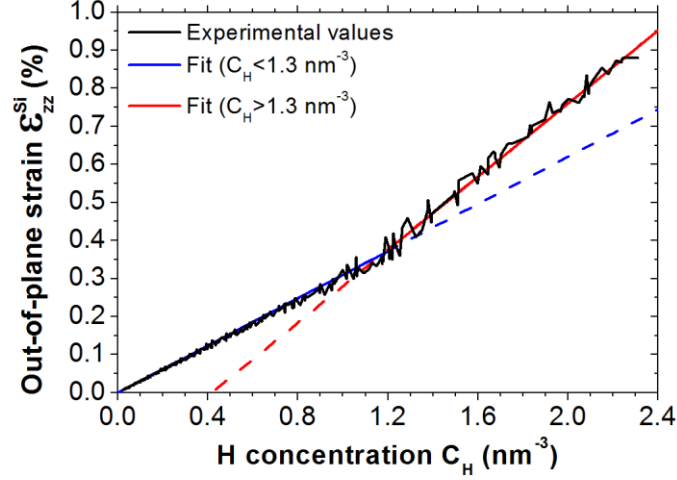


Figure II-12 Déformations hors du plan en fonction de la concentration d'hydrogène après implantations à 37keV sur un substrat de silicium (001).

Sur ce graphe, deux régimes sont observés. Aux basses concentrations ($C_H < 1.3 \text{ nm}^{-3}$), la déformation varie linéairement avec la concentration (0.31% de déformation par nm^3). Pour des concentrations plus élevées ($C_H > 1.3 \text{ nm}^{-3}$), la déformation varie de façon plus rapide (jusqu'à 0.48% par nm^3). Deux droites ont donc été ajustées sur chacun de ces deux domaines, la courbe bleue pour les concentrations d'hydrogène inférieures à 1.3 nm^{-3} et la rouge lorsque les concentrations sont supérieures à 1.3 nm^{-3} .

Nous pouvons donc calculer la déformation « réelle » via deux expressions linéaires, en fonction de la concentration d'hydrogène :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{zz}^{Si}(\text{réelle})[\%] &= \varepsilon_{zz}^{Si}(\text{linéaire})[\%] = 0.31C_H & \text{si } C_H < 1.3 \text{ nm}^{-3} \\ \varepsilon_{zz}^{Si}(\text{réelle})[\%] &= 0.48C_H - 0.2 & \text{si } C_H > 1.3 \text{ nm}^{-3} \end{aligned} \quad (\text{II.54})$$

II.3.2.2 Déformations générées dans des wafers de silicium (001), (113) et (112)

Des implantations d'hydrogène à 37keV ont également été réalisées dans des plaques de silicium (113) et (112), recouvertes d'un oxyde de silicium de 145nm, avec des doses de $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et $3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

La Figure II-13 montre les variations des déformations hors du plan mesurées (ε_{zz}^{Si}) et exprimées en fonction de la concentration d'hydrogène implantée.

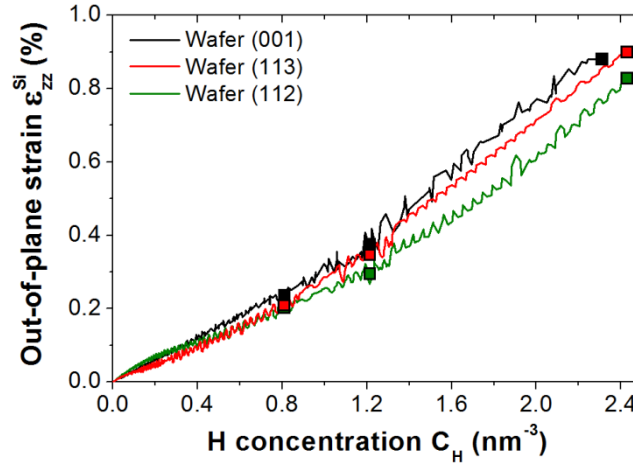


Figure II-13 Mesures de la déformation hors du plan des substrats (001), (113) et (112) après implantations d'hydrogène à 37keV ($1.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ et $3.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) en fonction de la concentration d'hydrogène. Les valeurs maximales sont représentées avec des carrés.

Ce graphe montre que les déformations dans les wafers (113) et (112) sont aussi caractérisées par un régime linéaire jusqu'à une concentration $C_H = 1.3 \text{nm}^{-3}$ et un régime supra-linaire au-delà. L'existence de ces deux régimes est donc indépendante du type de plaque implantée.

D'après l'équation (II.45), la déformation hors du plan que nous mesurons dépend de la déformation dans les plans parallèles à la surface de la maille de l'alliage « SiH» (ϵ_{xx}) et du rapport des constantes élastiques $\frac{C_{13}^{(hkl)} + C_{23}^{(hkl)} + C_{33}^{(hkl)}}{C_{33}^{(hkl)}}$ pour le wafer (hkl) considéré. Le changement de régime observé pourrait donc être attribué à une modification de l'un de ces deux termes.

L'augmentation supra-linéaire de la déformation hors du plan observée pourrait donc s'expliquer par une augmentation supra-linéaire de la déformation dans les plans parallèles à la surface de la maille relaxée de l'alliage « SiH» (ϵ_{xx}) en fonction de la concentration d'hydrogène, pour les fortes concentrations. Autrement dit, le volume de la maille relaxée de l'alliage « SiH» augmenterait de façon supra-linéaire avec la concentration d'hydrogène implanté.

Cette augmentation supra-linéaire de la déformation pourrait aussi résulter d'une modification des constantes élastiques due à l'endommagement de la matrice cristalline à partir d'une concentration d'hydrogène implanté de 1.3nm^{-3} . Ce type d'hypothèse a déjà été proposé pour expliquer le « ramollissement » observé dans les composés intermétalliques irradiés à haute énergie (supérieures à 1 MeV) par des ions lourds (Grimsditch et al., 1987; Rehn et al., 1987; Salje, 2006).

Nous allons donc étudier ces deux possibilités.

II.3.2.3 Variations de la déformation dans le plan générée par l'implantation

En supposant, pour un wafer (hkl) donné, que les rapports $\frac{C_{13}^{(hkl)} + C_{23}^{(hkl)} + C_{33}^{(hkl)}}{C_{33}^{(hkl)}}$ sont constants quelle que soit la concentration d'hydrogène, nous avons tracé dans la Figure II-14 les variations de ε_{xx} en fonction de la concentration d'hydrogène implanté pour les différents wafers étudiés.

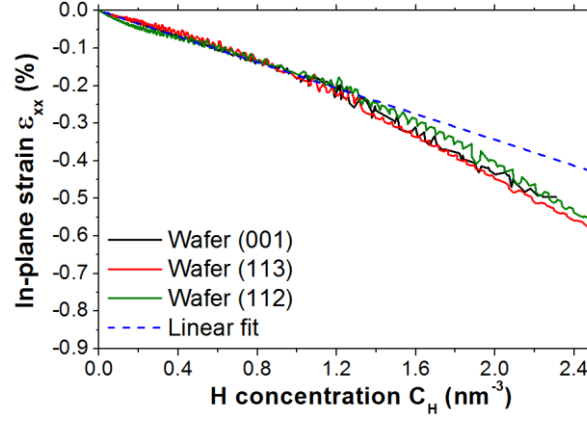


Figure II-14 Variation de la déformation dans le plan pour des wafers (001), (113) et (112) implantés à 37keV en fonction de la concentration d'hydrogène.

Cette figure montre, tout d'abord, que les variations de ε_{xx} ne dépendent pas de l'orientation du substrat implanté. La déformation ε_{xx} suit deux régimes selon la concentration d'hydrogène implanté :

$$\varepsilon_{xx}[\%] = -0.17C_H \quad \text{si } C_H < 1.3\text{nm}^{-3} \quad (\text{II.55})$$

$$\varepsilon_{xx}[\%] = -0.27C_H + 0.11 \quad \text{si } C_H > 1.3\text{nm}^{-3} \quad (\text{II.56})$$

Ce changement de régime de la déformation ε_{xx} en fonction de la concentration d'hydrogène signifierait que le volume de la maille de silicium augmenterait plus fortement lorsque la concentration d'hydrogène dépasse 1.3nm^{-3} .

Cette augmentation pourrait être consécutive à l'agglomération d'hydrogène et de défauts de l'implantation, sous la forme de complexes générant une forte dilatation de la maille, et devenant plus nombreux à partir d'une concentration de 1.3nm^{-3} .

II.3.3 Variations du coefficient de Poisson avec la concentration d'hydrogène

Si nous supposons maintenant que les variations de ε_{xx} sont linéaires, alors le régime supra-linéaire proviendrait d'une modification des constantes élastiques du silicium.

Le coefficient de Poisson « réel » $\langle \nu_{(réel)} \rangle$ serait alors égal au coefficient de Poisson du silicium « pur » ($\langle \nu \rangle = 0.234$) dans le régime linéaire (concentrations d'hydrogène inférieures à 1.3nm^{-3}) et plus grand au-delà.

En explicitant le rapport entre la déformation hors du plan dans le régime linéaire et supra-linéaire au moyen des équations (II.51) et (II.54), il vient :

$$\frac{\varepsilon_{zz}^{Si(réelle)}}{\varepsilon_{zz}^{Si(linéaire)}} = \frac{\left(\frac{1 + \langle \nu_{(réel)} \rangle}{1 - \langle \nu_{(réel)} \rangle}\right)}{\left(\frac{1 + \langle \nu \rangle}{1 - \langle \nu \rangle}\right)} = \frac{0.48C_H - 0.2}{0.31C_H} \quad (II.57)$$

En isolant $\langle \nu_{(réel)} \rangle$ dans cette équation, nous pouvons finalement obtenir l'expression du coefficient de Poisson « réel » en fonction de C_H :

$$\langle \nu_{(réel)} \rangle = \frac{\left(\frac{0.48C_H - 0.2}{0.31C_H}\right) \left(\frac{1 + \langle \nu \rangle}{1 - \langle \nu \rangle}\right) - 1}{\left(\frac{0.48C_H - 0.2}{0.31C_H}\right) \left(\frac{1 + \langle \nu \rangle}{1 - \langle \nu \rangle}\right) + 1} \quad (II.58)$$

Nous avons tracé sur la Figure II-15, les variations du coefficient de Poisson $\langle \nu_{(réel)} \rangle$ en fonction de la concentration d'hydrogène implanté.

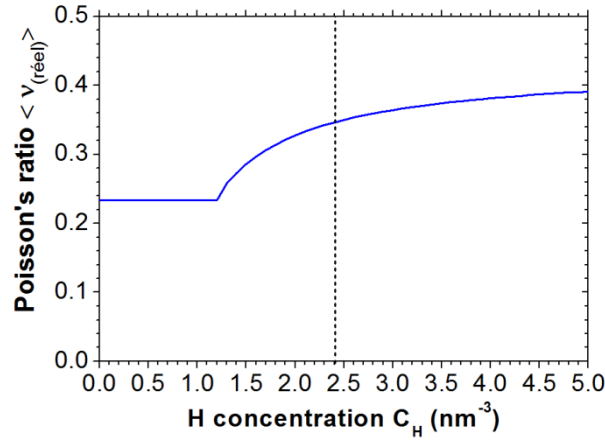


Figure II-15 Variations du coefficient de Poisson « réel » avec la concentration d'hydrogène.

Nous remarquons que le coefficient de Poisson augmente sensiblement avec la concentration d'hydrogène à partir de 1.3nm^{-3} . Par exemple, pour une concentration d'hydrogène de 2.4nm^{-3} , celui-ci atteint une valeur de 0.34, soit une augmentation de près de 70% par rapport à sa valeur dans le silicium « pur ». Cette valeur est très forte, puisque la valeur maximale du coefficient de Poisson est de 0.5 pour un matériau incompressible. Le silicium implanté devient donc de moins en moins compressible.

Les deux hypothèses considérées permettent d'expliquer le régime supra-linéaire de la déformation hors du plan observée. Aussi bien l'augmentation du volume de la maille en présence d'hydrogène que la variation du coefficient de Poisson sont possibles. Nous ne sommes donc ici pas en mesure de trancher sur l'origine exacte de cet effet, il s'agit très probablement d'une combinaison des deux effets.

II.3.4 Contrainte générée par l'implantation d'hydrogène dans le silicium

Une façon de caractériser la réaction mécanique du silicium suite à l'implantation est d'étudier la déformation hors du plan, ce que nous avons fait à travers nos résultats expérimentaux. Une autre approche consiste à s'intéresser à la contrainte en compression résultant de l'implantation, ce que nous nous proposons de faire à travers les résultats expérimentaux publiés par Reboh *et al.* [Reboh *et al.*, 2013].

Reboh *et al.* ont évalué la contrainte moyenne résultant de l'implantation, en considérant la couche implantée comme une couche homogène, à partir de mesures de la courbure d'un wafer de silicium de type (110) implanté par hydrogène. Cette description est peu satisfaisante car elle ne tient pas compte de la distribution en profondeur de la contrainte dans la couche implantée qui varie avec la dose et l'énergie d'implantation. Nous proposons donc dans la suite une expression analytique de la contrainte que nous exprimerons directement en fonction de la concentration d'hydrogène.

II.3.4.1 Formule de Stoney

Lorsqu'une couche sous contrainte est solidaire d'un substrat, celle-ci tente de se relaxer en courbant l'ensemble de la structure. Si une couche homogène sous contrainte d'épaisseur t_l est mince devant l'épaisseur du substrat t_s sur lequel elle repose, Il existe une relation entre R la courbure de la structure et $\sigma_{//}$ la contrainte de cette couche dans les plans parallèles à la surface [Stoney, 1909], qui s'écrit :

$$\sigma_{//} t_l = \frac{2\mu_s(1+\nu_s)t_s^2}{6(1-\nu_s)} \frac{1}{R} \quad (II.59)$$

où μ_s et ν_s sont les modules de cisaillement et de Poisson du substrat. Dans un wafer de silicium implanté en hydrogène, la contrainte dans les plans parallèles à la surface $\sigma_{//}$ n'est pas constante et dépend de la profondeur d'implantation z . Dans ces conditions, la formule de Stoney peut être généralisée à un ensemble de couches homogènes d'épaisseur dz dans lesquelles la contrainte dans les plans parallèles à la surface est égale à $\sigma_{//}(z)$:

$$\int_0^{t_l} \sigma_{//}(z) dz = \frac{2\mu_s(1+\nu_s)t_s^2}{6(1-\nu_s)} \frac{1}{R} \quad (II.60)$$

II.3.4.2 Courbure d'un wafer de silicium en fonction de la dose d'hydrogène

La Figure II-16 montre les variations du rapport $\frac{2\mu_s(1+\nu_s)t_s^2}{6(1-\nu_s)} \frac{1}{R}$ mesurées par Reboh *et al.* dans un wafer de silicium (110) implanté à 32keV en fonction de la dose d'hydrogène. Pour extraire ces valeurs, ils utilisent les valeurs de la courbure mesurées expérimentalement (R), de l'épaisseur du substrat ($t_s = 725 \mu m$), du coefficient de Poisson du substrat ($\nu_s = 0.21$) et du module du

cisaillement du substrat ($\mu_s = 69 \text{ GPa}$). Cependant, en raison de l'anisotropie du plan (110), la courbure et les constantes élastiques ne sont pas les mêmes dans toutes les directions contenues dans ce plan. Ainsi, les valeurs de R , de μ_s et de ν_s utilisées sont les valeurs moyennes dans le plan (110).

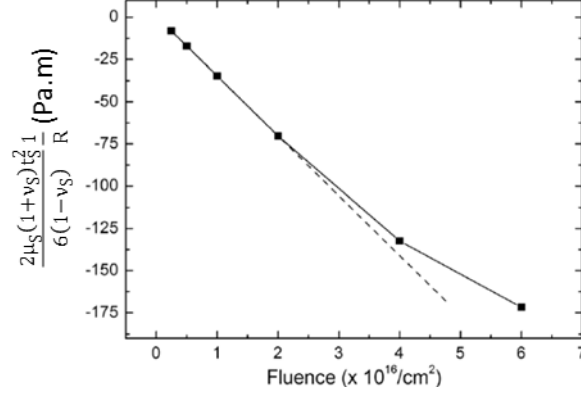


Figure II-16 Variations de $\frac{2\mu_s(1+\nu_s)t_s^2}{6(1-\nu_s)} \frac{1}{R}$ en fonction de la dose d'hydrogène implantée à partir des mesures de courbure pour différentes implantations d'hydrogène à 32keV dans un wafer (110). La ligne en pointillés est une extrapolation linéaire à partir des doses faibles (d'après [Reboh et al., 2013]).

Pour Reboh et al., le rapport $\frac{2\mu_s(1+\nu_s)t_s^2}{6(1-\nu_s)} \frac{1}{R}$ est égal au produit de la contrainte « moyenne » $\langle \sigma_{//} \rangle$ appliquée dans une couche homogène par son épaisseur t_l égale à l'épaisseur de la couche implantée ($\approx 500 \text{ nm}$). Ils interprètent alors leurs résultats comme le fait que la contrainte moyenne $\langle \sigma_{//} \rangle$ résultant de l'implantation augmente de façon linéaire pour des faibles doses d'hydrogène, et moins rapidement pour des doses élevées.

Plutôt que de raisonner à partir d'une contrainte moyenne, peu apte à décrire le résultat d'une implantation, nous proposons ici d'exprimer analytiquement la contrainte en fonction de la concentration d'hydrogène, puis de réinterpréter les résultats de Reboh et al..

II.3.4.3 Expression analytique de la contrainte en fonction de la concentration d'hydrogène

En suivant la même démarche que celle suivie pour expliciter la déformation résultant de l'implantation, nous pouvons décomposer la contrainte compressive réelle $\sigma_{//(\text{réelle})}(z)$ dans le plan du wafer en deux termes, un premier terme linéaire, fonction de la concentration d'hydrogène $\sigma_{//(\text{linéaire})}(z)$, lorsque la dose est faible, et un second terme sous-linéaire, pour des concentrations d'hydrogène supérieures à C_0 (de l'ordre de 1.3 nm^{-1}). Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned} \sigma_{//(\text{réelle})}(z)[\text{GPa}] &= \sigma_{//(\text{linéaire})}(z) = \alpha C_H(z) & \text{si } C_H(z) < C_0 \\ \sigma_{//(\text{réelle})}(z)[\text{GPa}] &= f(C_H(z))\sigma_{//(\text{linéaire})}(z) & \text{si } C_H(z) > C_0 \end{aligned} \quad (\text{II.61})$$

où α est négatif et $f(C_H(z))$ est une fonction égale à 1 pour une concentration d'hydrogène égale à C_0 et décroissante au-delà. Nous utiliserons la fonction $f(C_H(z))$ suivante :

$$f(C_H(z)) = 1 - \beta(C_H(z) - C_0)^\gamma \quad (II.62)$$

où β et γ sont des constantes positives. Les valeurs de la concentration en fonction de la profondeur $C_H(z)$ étant connues d'après les mesures SIMS [Reboh et al., 2013], la détermination de la contrainte $\sigma_{//(\text{réelle})}(z)$ peut être obtenue par l'ajustement des paramètres α , β et γ à partir des résultats expérimentaux. Pour cela, γ est fixé, et α est obtenu en calculant la contrainte à partir des valeurs de la déformation mesurée et en utilisant les relations d'élasticité pour des doses d'implantation dont les concentrations d'hydrogène ne dépassent pas 1.3nm^{-3} . Une fois que α est ajusté, β est déterminé de façon à ce que l'intégrale $\int_0^{t_l} \sigma_{//(\text{réel})}(z) dz$ soit égale aux valeurs expérimentales de la courbure du substrat à travers le rapport $\frac{2\mu_S(1+\nu_S)t_S^2}{6(1-\nu_S)} \frac{1}{R}$ pour chaque dose d'implantation.

Les valeurs permettant d'ajuster la contrainte $\sigma_{//(\text{réelle})}$ sont $\alpha = -0.34$, $\beta = 0.06$ et $\gamma = 1.5$. En utilisant ces valeurs, nous avons tracé sur la Figure II-17 les variations de la contrainte réelle $\sigma_{//(\text{réelle})}$ (en rouge) ainsi que les variations de la contrainte linéaire $\sigma_{//(\text{linéaire})}$ (en noir) en fonction de la concentration d'hydrogène.

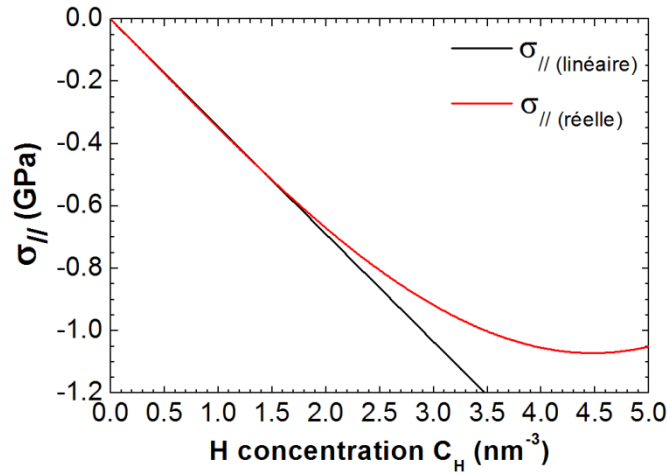


Figure II-17 Contrainte compressive générée dans le plan par l'implantation en fonction de la concentration d'hydrogène.

Nous voyons ici que l'amplitude de la contrainte réelle en compression dans le plan augmente lorsque la concentration d'hydrogène augmente. De plus, cette contrainte atteindrait une valeur maximale de l'ordre de 1.1 GPa ($C_H=4.5\text{nm}^{-3}$), puis diminuerait.

Cette saturation, puis diminution, de la contrainte peut s'expliquer par deux effets, soit le paramètre de maille relaxée de l'alliage « SiH » (ϵ_{xx}) diminue pour les fortes concentrations d'hydrogène,

contrairement à ce que nous avons supposé pour la déformation, soit les constantes élastiques du silicium sont modifiées et l'effort à fournir pour adapter la maille de l'alliage « SiH » à la maille de silicium « pur » est de plus en plus faible.

Puisqu'à l'évidence, le paramètre de maille de l'alliage « SiH » (ε_{xx}) ne peut à la fois augmenter et diminuer, nous allons nous focaliser sur la modification des constantes élastiques.

II.3.4.4 Variations du module de cisaillement avec la concentration d'hydrogène

Si nous supposons que les variations de ε_{xx} sont toujours linéaires, alors la diminution de la contrainte proviendrait d'un changement du module de cisaillement du silicium.

Le module de cisaillement « réel » $\langle \mu_{(réel)} \rangle$ serait alors égal au module de cisaillement du silicium « pur » ($\langle \mu \rangle = 70.71$ GPa) dans le régime linéaire (concentrations d'hydrogène inférieures à 1.3nm^{-3}) et plus petit au-delà. Pour cela, nous allons utiliser le rapport entre la contrainte compressive dans le régime linéaire et supra-linéaire ainsi que l'équation (II.53) :

$$\frac{\sigma_{// (réelle)}}{\sigma_{// (linéaire)}} = \frac{2 \langle \mu_{(réel)} \rangle \varepsilon_{zz}^{Si (réel)}}{2 \langle \mu \rangle \varepsilon_{zz}^{Si (linéaire)}} \quad (\text{II.63})$$

En isolant $\langle \mu_{(réel)} \rangle$, cette relation devient :

$$\langle \mu_{(réel)} \rangle = \langle \mu \rangle \left(\frac{\varepsilon_{zz}^{Si (linéaire)}}{\varepsilon_{zz}^{Si (réel)}} \right) \left(\frac{\sigma_{// (réelle)}}{\sigma_{// (linéaire)}} \right) \quad (\text{II.64})$$

En introduisant les expressions des rapports $\frac{\varepsilon_{zz}^{Si (linéaire)}}{\varepsilon_{zz}^{Si (réel)}}$ et $\frac{\sigma_{// (réelle)}}{\sigma_{// (linéaire)}}$ données dans les équations (II.54) et (II.61), nous obtenons finalement :

$$\langle \mu_{(réel)} \rangle = \langle \mu \rangle \left(\frac{0.31C_H}{0.48C_H - 0.2} \right) (1 - 0.06(C_H - 1.3)^{1.5}) \quad (\text{II.65})$$

Nous avons tracé sur la Figure II-18, les variations du module de cisaillement $\langle \mu_{(réel)} \rangle$ en fonction de la concentration d'hydrogène.

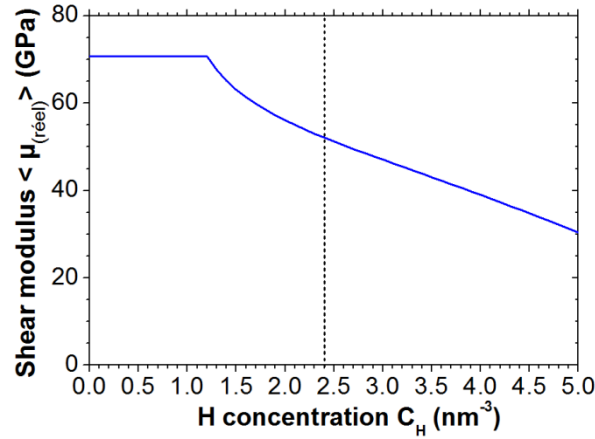


Figure II-18 Variations du module de cisaillement « réel » avec la concentration d'hydrogène.

Cette figure montre que le module de cisaillement diminue à partir d'une concentration d'hydrogène de 1.3nm^{-3} . Par exemple, pour une concentration d'hydrogène de 2.4nm^{-3} , celui-ci est d'environ 50 GPa, soit une baisse de près de 30%.

Cette diminution du module de cisaillement permet d'expliquer la baisse de la contrainte en compression dans le plan. Elle signifie que l'alliage « SiH » serait de plus en plus facile à cisailier. Reboh *et al.* ont conclu, à partir des variations du coefficient de Poisson et du module de cisaillement, que le silicium devenait plus mou lorsqu'il est implanté par l'hydrogène. Or, ces deux caractéristiques ne permettent à elles seules de conclure sur le comportement du silicium. Pour comprendre comment réagit le silicium à l'implantation d'hydrogène, il faut connaître les variations des constantes principales (C_{11} et C_{12}) en fonction de la concentration d'hydrogène implanté.

II.3.4.5 Variations des constantes élastiques principales avec la concentration d'hydrogène

Pour déterminer les constantes C_{11} et C_{12} , nous utilisons simultanément le rapport entre les déformations hors du plan dans le régime linéaire et supra-linéaire et le rapport de la contrainte dans les plans parallèles à la surface dans le régime linéaire et supra-linéaire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\varepsilon_{zz}^{Si(réel)}}{\varepsilon_{zz}^{Si(linéaire)}} = \frac{\left(\frac{2C_{12}^{(réel)}}{C_{11}^{(réel)}} + 1 \right)}{\left(\frac{2C_{12}}{C_{11}} + 1 \right)} \\ \frac{\sigma_{//}(réelle)}{\sigma_{//}(linéaire)} = \frac{\left(C_{11}^{(réel)} + C_{12}^{(réel)} - \frac{2C_{12}^{(réel)^2}}{C_{11}^{(réel)}} \right)}{\left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}} \right)} \end{array} \right. \quad (II.66)$$

où $C_{11}^{(réel)}$ et $C_{12}^{(réel)}$ sont les constantes élastiques du silicium selon les axes principaux et sont égales à $C_{11} = 165.7\text{ GPa}$ et $C_{12} = 63.9\text{ GPa}$, lorsque les concentrations d'hydrogène implanté sont inférieures à 1.3nm^{-3} , et dont les valeurs changent pour des concentrations plus grandes.

Ces deux rapports sont définis pour un wafer (001). Toutefois, si les valeurs des déformations hors du plan ont été mesurées dans le wafer (001), les valeurs de la contrainte ont été mesurées par Reboh dans le wafer (110). Nous ferons donc l'hypothèse raisonnable que les rapports entre la contrainte réelle et la contrainte linéaire $(\frac{\sigma_{//}(\text{réelle})}{\sigma_{//}(\text{linéaire})})$ sont les mêmes dans le plan (110) et le plan (001). Nous pouvons alors remplacer les rapports $\frac{\sigma_{//}(\text{réelle})}{\sigma_{//}(\text{linéaire})}$ et $\frac{\varepsilon_{zz}^{Si}(\text{réel})}{\varepsilon_{zz}^{Si}(\text{linéaire})}$ en utilisant les équations (II.54) et (II.61) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{0.48C_H - 0.2}{0.31C_H} = \frac{\left(\frac{2C_{12}^{(\text{réel})}}{C_{11}^{(\text{réel})}} + 1\right)}{\left(\frac{2C_{12}}{C_{11}} + 1\right)} \\ (1 - 0.06(C_H - 1.3)^{1.5}) = \frac{\left(C_{11}^{(\text{réel})} + C_{12}^{(\text{réel})} - \frac{2C_{12}^{(\text{réel})^2}}{C_{11}^{(\text{réel})}}\right)}{\left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}}\right)} \end{array} \right. \quad (\text{II.67})$$

Nous pouvons finalement résoudre le système d'équations et obtenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11}^{(\text{réel})} = (1 - 0.06(C_H - 1.3)^{1.5}) \frac{\left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}}\right)}{(1 + \xi - 2\xi^2)} \\ C_{12}^{(\text{réel})} = \xi C_{11}^{(\text{réel})} \end{array} \right. \quad (\text{II.68})$$

où :

$$\xi = \left(\frac{\frac{0.48C_H - 0.2}{0.31C_H} \left(\frac{2C_{12}}{C_{11}} + 1\right) - 1}{2} \right) \quad (\text{II.69})$$

La Figure II-19 montre les variations des valeurs de $C_{11}^{(\text{réel})}$ et $C_{12}^{(\text{réel})}$ en fonction de la concentration d'hydrogène implanté.

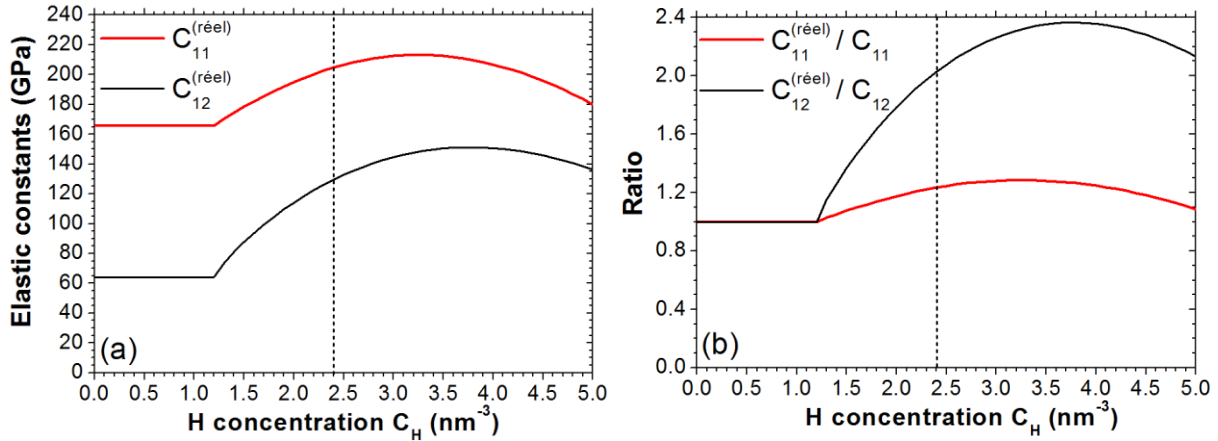


Figure II-19 Modification des constantes élastiques $C_{11}^{(\text{réel})}$ et $C_{12}^{(\text{réel})}$ avec l'augmentation de la concentration d'hydrogène lors d'une implantation : (a) valeurs absolues et (b) valeurs relatives par rapport aux constantes du silicium « pur ».

Ces figures montrent que les variations des constantes élastiques $C_{11}^{(\text{réel})}$ et $C_{12}^{(\text{réel})}$ augmentent à partir d'une concentration de 1.3nm^{-3} puis diminuent pour de très fortes concentrations. Les variations relatives (définies par rapport aux constantes du silicium « pur ») sont beaucoup plus fortes pour $C_{12}^{(\text{réel})}$ (ratio jusqu'à 2.4) que pour $C_{11}^{(\text{réel})}$ (ratio jusqu'à 1.2). Pour de très fortes concentrations d'hydrogène ($\approx 5\text{nm}^{-3}$), $C_{11}^{(\text{réel})}$ redevient égal à la valeur de C_{11} dans le silicium « pur » tandis que $C_{12}^{(\text{réel})}$ reste toujours deux fois plus grand que dans le silicium « pur ».

L'augmentation des constantes $C_{11}^{(\text{réel})}$ et $C_{12}^{(\text{réel})}$ signifie que le matériau est plus difficile à déformer lorsqu'il est sollicité par une contrainte de traction/compression, c'est-à-dire qu'il devient plus dur, contrairement aux conclusions de Reboh *et al.*. Toutefois, lorsque la valeur de $C_{12}^{(\text{réel})}$ se rapproche de la valeur de $C_{11}^{(\text{réel})}$, le coefficient de Poisson augmente, et donc la déformation résultante dans la direction orthogonale à cette contrainte augmente.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les différentes expressions qui relient la contrainte compressive et la déformation hors du plan résultant de l'implantation d'hydrogène dans un cristal de silicium.

En utilisant nos propres données expérimentales, nous avons montré que la déformation hors du plan augmente linéairement avec la concentration d'hydrogène pour des faibles concentrations, puis augmente plus rapidement. Deux hypothèses permettent d'expliquer ce comportement, une augmentation supra-linéaire du volume de la maille relaxée de l'alliage « SiH » en fonction de la concentration d'hydrogène, ou une modification des constantes élastiques de la couche implantée au-delà d'un seuil de concentration d'hydrogène.

En reprenant les travaux de Reboh *et al.*, nous avons montré que l'amplitude de la contrainte augmente elle aussi linéairement avec la concentration d'hydrogène pour des faibles concentrations, puis diminue. Nous avons donc ajusté, à l'aide des mesures expérimentales de la courbure obtenues par Reboh *et al.*, une expression analytique décrivant la contrainte en fonction de la concentration d'hydrogène, valable pour toutes les concentrations d'hydrogène. Deux hypothèses permettent d'expliquer la diminution de la contrainte pour de fortes concentrations d'hydrogène, une diminution du volume de la maille relaxée de l'alliage « SiH » en fonction de la concentration d'hydrogène, ou une modification des constantes élastiques de la couche implantée au-delà d'un seuil de concentration d'hydrogène.

Nous pouvons donc en conclure que les constantes élastiques de la couche implantée sont nécessairement modifiées par l'implantation. Seule cette hypothèse permet d'expliquer à la fois l'augmentation de la déformation hors du plan, et la diminution de la contrainte dans le plan, lorsque la concentration d'hydrogène implanté est forte. Néanmoins, une augmentation ou une diminution non linéaire du volume de la maille relaxée de l'alliage « SiH » en fonction de la concentration d'hydrogène ne peut être exclue.

Si nous admettons que la dilatation de la maille relaxée de l'alliage « SiH » est proportionnelle à la concentration d'hydrogène, alors les variations de la contrainte et de la déformation observées seraient dues au fait que le module de cisaillement diminue et que le coefficient de Poisson augmente. Par conséquent, le matériau implanté deviendrait plus facile à cisailier et moins compressible lorsque la concentration d'hydrogène implanté est forte. De plus, l'augmentation des constantes élastiques élémentaires C_{11} et C_{12} , lorsque la concentration d'hydrogène dépasse un seuil de 1.3nm^{-3} , indiquerait que le cristal devient plus dur, contrairement aux conclusions de Reboh *et al.*.

Références (Chapitre II.)

- Grimsditch, M., Gray, K., Bhadra, R., Kampwirth, R., & Rehn, L. (1987). Brillouin scattering study of lattice-stiffness changes due to ion irradiation: Dramatic softening in Nb₃Ir. *Physical Review B*, 35(2), 883–885. doi:10.1103/PhysRevB.35.883
- Landau, L., & Lifchitz, E. (1959). *Theory of Elasticity* (Pergamon.). New York.
- Levinshtein, M., Rumyantsev, S., & Shur, M. (1996). Volume 1 Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb. In M. Levinshtein, S. Rumyantsev, & M. Shur (Eds.), *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. World Scientific Pub Co Inc. Retrieved from <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/2046-vol1>
- Mason, W. P. (1958). *Physical acoustics and the properties of solids*. (D. Van Nostrand, Ed.). Princeton.
- Reboh, S., Rieutord, F., Vignoud, L., Mazen, F., Cherkashin, N., Zussy, M., ... Deguet, C. (2013). Effect of H-implantation in the local elastic properties of silicon crystals. *Applied Physics Letters*, 103(181911). doi:10.1063/1.4828659
- Rehn, L., Okamoto, P., Pearson, J., Bhadra, R., & Grimsditch, M. (1987). Solid-State Amorphization of Zr₃Al: Evidence of an Elastic Instability and First-Order Phase Transformation. *Physical Review Letters*, 59(26), 2987–2990. doi:10.1103/PhysRevLett.59.2987
- Salje, E. K. H. (2006). Elastic softening of zircon by radiation damage. *Applied Physics Letters*, 89(13), 131902. doi:10.1063/1.2348768
- Sousbie, N., Capello, L., Eymery, J., Rieutord, F., & Lagahe, C. (2006). X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon. *Journal of Applied Physics*, 103509, 1–8. doi:10.1063/1.2198928
- Stoney, G. G. (1909). The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 82(553), 172–175. doi:10.1098/rspa.1909.0021
- Wortman, J. J., & Evans, R. A. (1965). Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium. *Journal of Applied Physics*, 36(153), 10–14. doi:10.1063/1.1713863

III.

Défauts ponctuels générés par l'implantation d'hydrogène à température ambiante

III.1 Introduction.....	46
III.2 Simulations Monte Carlo.....	47
III.2.1 Simulations par TRIM	47
III.2.2 Simulations avec « Sentaurus Process ».....	48
III.3 Détection expérimentale des défauts ponctuels dans le silicium.....	49
III.3.1 Boucles de dislocations comme détecteurs de défauts ponctuels	50
III.3.2 Couches « delta » de bore : estimation des concentrations d'interstitiels libres.....	56
III.4 Effet de la dose d'hydrogène	64
III.4.1 Procédure expérimentale.....	64
III.4.2 Observations en TEM	64
III.4.3 Analyse statistique des défauts.....	66
III.5 Conclusion	68

III.1 Introduction

Lors de l'implantation d'hydrogène, un ion incident peut transférer une partie de son énergie cinétique à un atome de la cible. Lorsque cette énergie est égale ou supérieure à l'énergie « seuil de déplacement » (12-15 eV dans le silicium), cet atome est éjecté de son site cristallin. Il se forme alors une paire de Frenkel (un atome interstitiel de silicium « libre » et une lacune). Si cet atome « de recul » reçoit suffisamment d'énergie, il peut à son tour générer d'autres paires de Frenkel et ainsi développer une cascade de déplacement. À température ambiante, une partie de ces interstitiels et de ces lacunes peut se recombiner de façon dynamique et s'annihiler pendant ou immédiatement après l'implantation. Une autre partie peut se précipiter sous forme de complexes I_n ou V_m . Cependant, de part des affinités chimiques et des diffusivités différentes, les atomes d'hydrogène peuvent limiter l'efficacité du processus d'annihilation ou d'agrégation des défauts en réagissant soit avec les lacunes soit avec les interstitiels de silicium et en formant des complexes hydrogénés stables.

S'intéresser à la formation de complexes hydrogénés de type V_nH_m et IH_2 , pour ne citer que ceux dont les signatures par diffusion Raman et spectroscopie infra-rouge ont été clairement identifiées, requiert de connaître, à priori, les quantités (concentrations) d'interstitiels de silicium et de lacunes survivant aux recombinaisons dynamiques, et donc intervenant dans la formation de ces complexes. Estimer ces concentrations n'est pas un problème simple et ne peut être approché que via des simulations ou en mettant en place des expériences dédiées.

Tout d'abord, nous simulerons l'implantation d'hydrogène, en utilisant des programmes de type Monte Carlo prenant ou non en compte les effets de recombinaisons dynamiques, et dont nous discuterons les limites de validité. Nous présenterons ensuite les différentes approches expérimentales que nous avons tentées pour relever les « empreintes » de ces interstitiels et de ces lacunes, en cours d'implantation ou pendant des recuits thermiques. Une première approche consiste à enterrer des « détecteurs » de défauts ponctuels à proximité de la zone implantée. Ces détecteurs peuvent être constitués d'une population de boucles de dislocations extrinsèques, piégeant les défauts ponctuels, ou de fines couches de bore, dont la diffusivité est liée aux concentrations des défauts en présence. L'autre approche consiste à effectuer un bilan quantitatif des concentrations de lacunes et d'interstitiels contenus dans les différents défauts observés après recuit thermique, ainsi que de leurs variations avec la dose implantée.

III.2 Simulations Monte Carlo

Dans les simulateurs Monte Carlo, les interactions entre un ion incident et la cible sont décrites par une succession de collisions binaires entre l'ion et les atomes de cette cible. Un paramètre d'impact est tiré au hasard, à partir duquel un angle d'échange et une énergie transmise sont calculés. Entre deux collisions, l'ion parcourt une distance moyenne dans la matrice au cours de laquelle il perd progressivement de l'énergie via des interactions avec les nuages électroniques du cristal. Le même processus est suivi par chaque atome de recul généré jusqu'à ce que tous s'arrêtent. Il s'agit d'une vision purement balistique de l'implantation. Une analyse des données, après compilation d'un grand nombre de tirages (d'ions), permet de déterminer le nombre moyen ainsi que la position des lacunes et des atomes de silicium interstitiels générés par l'implantation.

III.2.1 Simulations par TRIM

Le programme TRIM (Transport of Ions in Matter), inclus dans le logiciel SRIM, basé sur les travaux de Ziegler et Biersack dans les années 1980 [Ziegler & Biersack, 1985] reprend la méthode décrite plus haut. Ce programme ne considère ni la possibilité de recombinaisons thermiques, ni la possibilité de former des complexes. C'est donc un modèle dit « à 0K ».

La Figure III-1 montre les résultats obtenus par TRIM (SRIM-2013) pour une implantation d'hydrogène de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 32keV dans un substrat de silicium recouvert de 145nm d'oxyde. Deux caractéristiques de l'implantation d'ions légers apparaissent (voir discussion dans la thèse de C. Vieu [Vieu, 1987]). D'une part, le profil des « défauts » est proche de celui de l'hydrogène, et d'autre part, la distribution des lacunes est indiscernable de celle des interstitiels. En effet, ces interstitiels sont générés en majorité vers la fin du parcours de l'ion, lorsque son énergie est suffisamment faible pour que sa section efficace « nucléaire » soit grande. Par conséquent, l'énergie transférée à ces interstitiels est faible, les décalant relativement peu de l'endroit où ils ont laissé des lacunes.

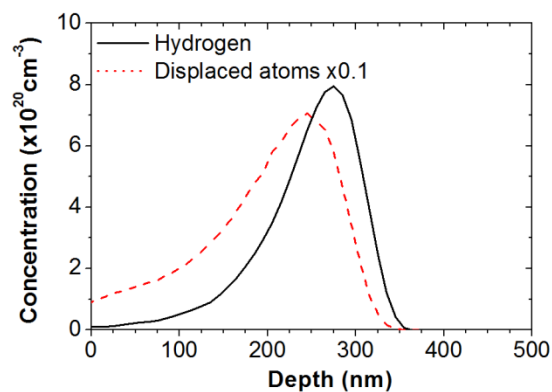


Figure III-1 Distribution de l'hydrogène (noir) et des défauts ponctuels (pointillés rouges) en fonction de la profondeur pour une implantation de $1 \times 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ à 32keV dans du silicium recouvert d'un oxyde de SiO_2 de 145nm. L'échelle des profondeurs débute à partir de l'interface avec l'oxyde.

Cette simulation prédit qu'approximativement dix lacunes et dix interstitiels sont générés pour chaque ion incident. De plus, ces défauts restent localisés à proximité immédiate de l'hydrogène implanté. Ces nombres doivent être considérés comme des bornes supérieures des quantités de défauts formés par l'implantation d'hydrogène puisque les réactions d'annihilation ne sont pas prises en compte.

III.2.2 Simulations avec « Sentauros Process »

Dans l'industrie, le simulateur *Sentauros Process* est utilisé pour prédire les caractéristiques « matériau » d'un dispositif à base de silicium au fur et à mesure des étapes de sa fabrication. Ce simulateur évolutif intègre de nombreux modèles physiques (dont plusieurs développés par le LAAS et/ou le CEMES) décrivant par exemple l'oxydation, l'implantation, l'évolution thermique des défauts la diffusion et le piégeage des dopants.

Pour décrire l'implantation ionique, ce simulateur utilise un modèle de type Monte Carlo Cinétique (KMC) qui prend en compte simultanément plusieurs phénomènes physiques. En plus du modèle de collisions binaires présent dans TRIM, il simule le recuit dynamique entre les interstitiels et les lacunes à partir des taux de réaction des I_n et V_n (où n peut prendre des valeurs jusqu'à 21). Il permet ainsi de calculer le taux de recombinaison effective entre les lacunes et les interstitiels ainsi que les concentrations des complexes I_n et V_n formés, et ce en fonction de la température d'implantation. En revanche, il n'est pas spécifiquement adapté à l'hydrogène et ignore les interactions entre hydrogène et défauts ponctuels. Cette simulation peut donc être utilisée pour calculer les quantités de lacunes et d'interstitiels de silicium n'ayant pas recombinaison à température ambiante si, dans le même temps, des complexes de type V_nH_m et IH_2 ne se formaient pas. Ces nombres sont donc des bornes inférieures, la formation de complexes stables hydrogénés ne pouvant que limiter l'annihilation directe entre lacunes et interstitiels.

Ce modèle a été utilisé pour simuler une implantation d'hydrogène dans le silicium à température ambiante avec une énergie de 12keV et une dose de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Ces calculs ont été effectués par Zahi Essa, étudiant en thèse de doctorat sous la direction de F. Cristiano, en cotutelle entre le LAAS-CNRS et STMicroelectronics à Crolles. Selon cette simulation, lorsque l'implantation d'hydrogène a lieu à température ambiante, la totalité des défauts ponctuels sont piégés à l'intérieur des complexes I_n et V_n . Les lacunes et les interstitiels intervenants dans ces complexes sont représentés avec la distribution d'hydrogène dans la Figure III-2.

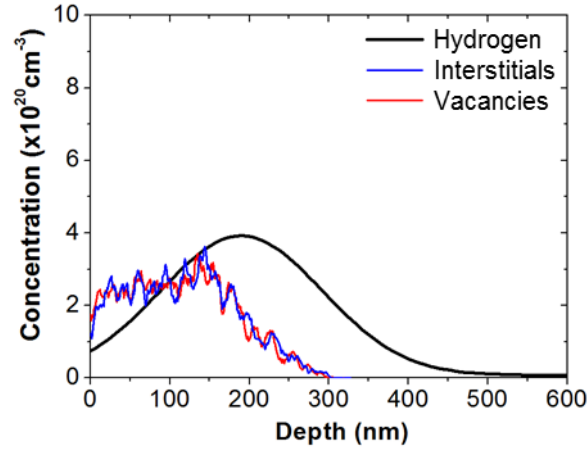


Figure III-2 Profils de concentration d'hydrogène, d'interstitiels et de lacunes simulés par Sentaurus Process pour une implantation d'hydrogène à 12keV, à une dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et à température ambiante.

Si les profils de lacunes et d'interstitiels restent indiscernables, ces distributions sont plus décalées vers la surface qu'avec TRIM. Cela traduit le fait que les recombinaisons sont plus efficaces aux plus grandes profondeurs, où les distances entre lacunes et interstitiels issus des mêmes paires de Frenkel sont plus petites. De plus, cette simulation prévoit que les concentrations de lacunes et d'interstitiels, sont du même ordre de grandeur que l'hydrogène. En d'autres termes, 90% des défauts initialement générés par l'implantation ionique s'annihileraient par recombinaisons thermiques à température ambiante.

III.3 Détection expérimentale des défauts ponctuels dans le silicium

Au-delà des résultats obtenus par les modèles Monte Carlo, nous avons mis en place plusieurs expériences basées sur l'utilisation de détecteurs enterrés sensibles à la présence de défauts ponctuels. Avant d'introduire ces expériences, il convient de rappeler que dans un cristal (même parfait), des défauts ponctuels sont présents, simplement dès que la température de celui-ci n'est pas nulle. Dans le silicium, à la température ambiante, les concentrations à l'équilibre de ces défauts ponctuels, notés C_I^* pour la concentration d'interstitiels de silicium et C_V^* pour la concentration de lacunes, sont faibles en raison de leurs énergies de formation relativement élevées (quelques eV). Lorsque des défauts ponctuels sont introduits par d'autres moyens que la température, le système est dit « hors-équilibre » et les sursaturations en défauts ponctuels s'écrivent :

$$S_I = \frac{C_I}{C_I^*} \quad (\text{III.1})$$

$$S_V = \frac{C_V}{C_V^*} \quad (\text{III.2})$$

Dans la suite de ce chapitre, nous tentons d'évaluer les sursaturations de lacunes (S_V) et les sursaturations d'interstitiels de silicium (S_I) introduites par l'implantation d'hydrogène.

III.3.1 Boucles de dislocations comme détecteurs de défauts ponctuels

L'idée d'utiliser des boucles de dislocations pour détecter l'injection de défauts ponctuels (plus précisément des interstitiels de Si) pendant une oxydation du silicium a été initialement proposée par Meng *et al.* de l'Université de Floride [Meng, Prussin, Law, & Jones, 1993]. Cette méthode a été reprise ensuite, et le formalisme mathématique permettant son interprétation développé, via une collaboration entre le NCSR Demokritos à Athènes et le CEMES [Skarlatos, Tsamis, Omri, Claverie, & Tsoukalas, 1998; Tsoukalas, Skarlatos, & Stoemenos, 2000].

Pour réaliser une telle expérience, des boucles de dislocations extrinsèques, c'est-à-dire formées par agglomération d'interstitiels de Si, sont intentionnellement introduites dans le substrat de silicium pour capturer, au cours du temps, les interstitiels et/ou les lacunes de silicium présents dans leur voisinage. Ces boucles sont connues pour être très stables lors d'un recuit et évoluent peu en taille et en densité pour des recuits à des températures inférieures à 900°C. Elles fixent la sursaturation en interstitiels et la sous-saturation en lacunes de silicium dans leur voisinage à des valeurs faibles, typiquement entre 2 et 5 pour S_i à 850°C [Claverie et al. 2003], et donc entre 0.2 et 0.5 pour S_v . Si des sursaturations en lacunes et/ou en interstitiels différentes apparaissent dans une région proche de ces « détecteurs », alors les gradients de concentrations en présence conduiront ces défauts vers les boucles où ils seront détectés via la modification de leurs tailles.

Nous avons tenté d'adapter cette méthode à la détection de lacunes ou d'interstitiels formés par l'implantation d'hydrogène et rendus mobiles par recuit thermique. Dans un premier temps, les tailles et la densité de ces boucles sont donc mesurées via une analyse statistique des images obtenues par microscopie électronique en transmission. Dans un second temps, le substrat est implanté en hydrogène. Les boucles « détecteurs » sont de nouveau analysées en termes de taille et de densité après implantation puis recuits successifs.

III.3.1.1 Procédure expérimentale

Le substrat de silicium utilisé est un wafer de type (001) recouvert par un oxyde thermique de 145nm. Il est tout d'abord implanté par du silicium à 250keV à une dose de $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Il est ensuite recuit à 1000°C pendant 10 secondes. De cette façon, de grandes boucles de dislocations extrinsèques sont formées à une profondeur d'environ 420nm en dessous de l'interface entre le silicium et l'oxyde (Figure III-3(a)). Ces boucles sont des boucles fautées de Frank, elles sont circulaires et sont situées entre les plans {111} dans lesquels la densité des atomes est de $d_{\{111\}} = 15.66 \text{nm}^{-2}$. L'analyse statistique de plusieurs images de microscopie électronique en faisceau faible [Bonafos et al., 1998; Laânb et al., 1995] permet d'estimer leur diamètre moyen à 39nm et leur densité à $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Le nombre total d'interstitiels contenus dans les boucles est donc estimé à

2.1×10^{14} interstitiels par cm^2 . L'échantillon subit ensuite une implantation d'hydrogène à 32keV et une dose de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. L'hydrogène est ainsi implanté juste au-dessus des détecteurs (Figure III-3(b)).

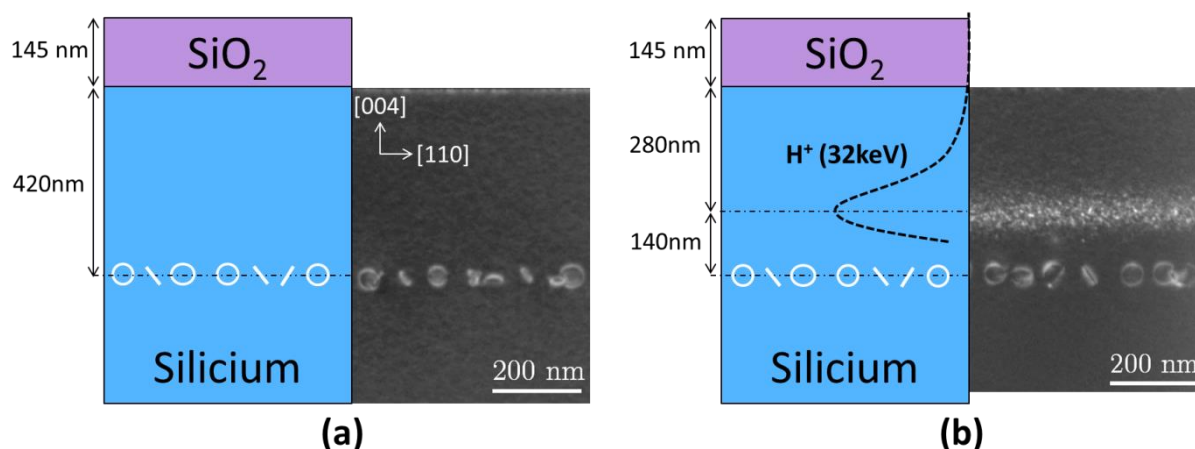


Figure III-3 Description schématique de l'expérience, (a) implantation de silicium à 250keV ($3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) puis recuit à 1000°C pendant 10 secondes et (b) implantation d'hydrogène à 32keV ($1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$). Ces deux schémas sont accompagnés d'images TEM en condition de faisceau faible obtenues avec le faisceau diffracté $g=004$.

Suite à l'implantation d'hydrogène, l'échantillon est découpé en quatre morceaux auxquels sont appliqués un ou plusieurs recuits (Tableau III-1).

Échantillon	Implantations	Recuit
1	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	Aucun recuit
2	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min)
3	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min)
4	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min) + 850°C (90s)

Tableau III-1 Conditions d'élaboration des échantillons.

III.3.1.2 Etude statistique par TEM

La Figure III-4 représente les images TEM en faisceau faible, obtenues pour le vecteur diffracté $g=004$, des différents échantillons. L'implantation d'hydrogène (Figure III-4(b)) fait apparaître une bande de défauts au-dessus des détecteurs. Lorsque le bilan thermique augmente, cette bande devient de plus en plus étroite et ces défauts évoluent en taille et en type jusqu'à former de petites boucles de dislocation interstitielles (Frank) après recuit à 850°C .

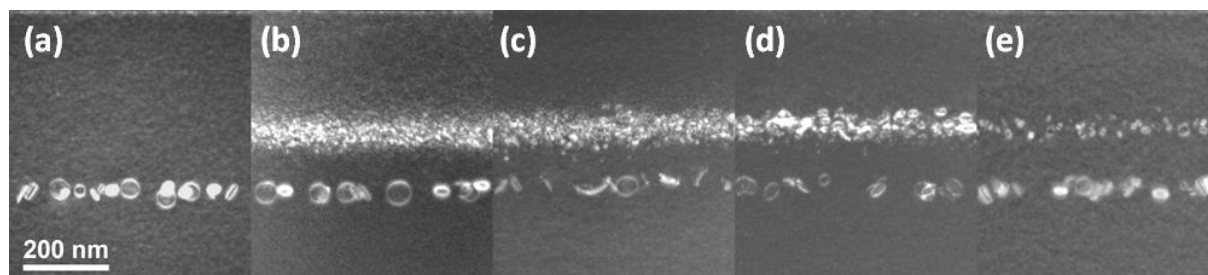


Figure III-4 Images TEM en cross-section (110) des différentes étapes d'élaboration de l'échantillon. Substrat de silicium couvert d'un oxyde de 145nm (a) implanté par silicium à 250keV suivi d'un recuit à 1 000°C pendant 10 secondes (b) puis implanté en hydrogène à 32keV (c) après recuit à 350°C pendant 5 minutes (d) suivi d'un recuit à 550°C pendant 1 heure (e) et suivi par un recuit à 850°C pendant 90 secondes. Le bord supérieur de l'image correspond à l'interface entre le silicium et l'oxyde.

Les résultats de l'analyse statistique des populations de boucles constituant les détecteurs sont présentés sur la Figure III-5.

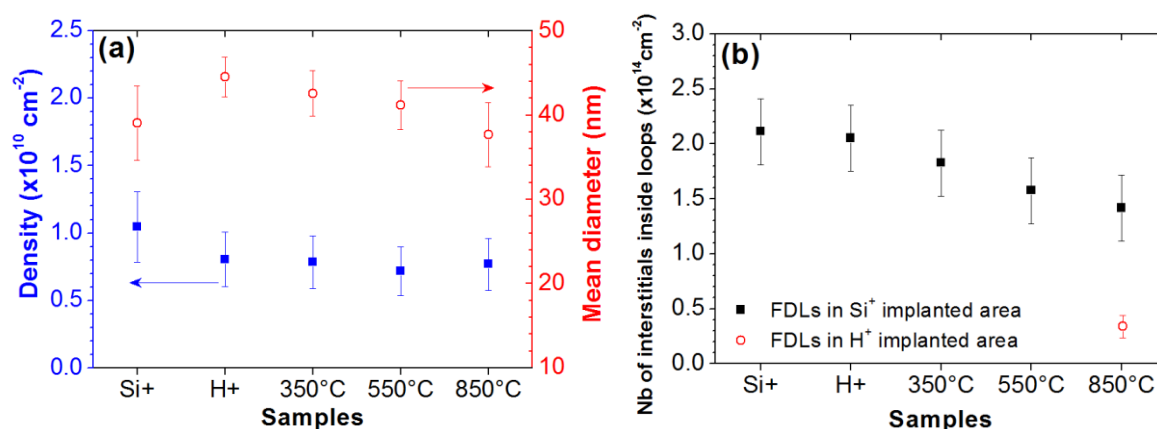


Figure III-5 (a) Distribution de la densité (rouge) et du diamètre moyen (bleu), et (b) évolution du nombre moyen d'interstitiels dans les détecteurs (noir) et dans les petites boucles (rouge).

Juste après l'implantation d'hydrogène, la densité des détecteurs a diminué alors que leur diamètre moyen a augmenté. Le nombre d'interstitiels qu'ils contiennent est resté constant. Globalement, les détecteurs ne captent donc ni interstitiels ni lacunes en excès. Pourtant, ces caractéristiques laissent penser que la population a crû selon une maturation d'Ostwald conservative. L'implantation d'hydrogène, à température ambiante, aurait donc le même effet que celui observé lors d'un recuit à fort budget thermique, typiquement de l'ordre de plusieurs minutes à 900°C. Ce résultat surprenant mériterait sûrement une étude spécifique, notamment en scindant l'implantation d'hydrogène en plusieurs tirs espacés de temps morts permettant le retour à température ambiante. Une autre hypothèse pourrait être que les détecteurs ont capté un nombre égal de lacunes et d'interstitiels, mais que les lacunes ont été préférentiellement captées par les petites boucles alors que les interstitiels l'ont été par les grandes. Si cette hypothèse est tout à fait justifiée au regard des gradients mis en jeu, elle demanderait elle aussi une étude spécifique, notamment une étude fine et

systématique des distributions de taille, et la mise en place d'un modèle « ad hoc », afin de remonter aux quantités d'interstitiels et de lacunes mis en jeu au cours d'un tel phénomène.

Au cours des recuits successifs à 350°C, 550°C et 850°C, la densité des détecteurs reste constante tandis que leur diamètre moyen diminue. Il y a donc une diminution continue du nombre total d'interstitiels contenus dans ces détecteurs. De sorte qu'après le recuit à 850°C, 40% des interstitiels initialement contenus dans les détecteurs ont disparus ($0.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Il faut noter qu'en l'absence de l'implantation d'hydrogène le nombre d'atomes contenus dans ces boucles reste constant au cours de tels recuits [Bonafos et al., 1998]. Nous assistons donc ici à un piégeage progressif de lacunes par les détecteurs, dont la quantité peut être estimée à $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ après le recuit à 850°C.

Cependant, deux autres types de défauts se sont formés à l'extérieur des détecteurs, dans la région où l'hydrogène est implanté, des petites boucles (précipités d'interstitiels de Si) ainsi que des platelets (co-précipités de lacunes et d'hydrogène) évoluant en cavités. Si la nucléation de platelets puis leur évolution en cavités étaient attendues (compte tenu d'expériences précédemment réalisées [Grisolia, 2000] et de la relativement faible diffusivité des lacunes), la formation simultanée de boucles de dislocation est une mauvaise surprise. En effet, ces défauts sont formés au moins en partie par des interstitiels que nous souhaitions détecter. Notre procédure expérimentale a montré ses faiblesses, en localisant l'implantation d'hydrogène à une distance peut être trop grande des détecteurs et surtout en appliquant des recuits basse température, privilégiant ainsi la nucléation de petits défauts interstitiels stables, avant le recuit à 850°C.

À ce stade, il convient alors de s'intéresser aux quantités d'interstitiels et de lacunes contenues dans les deux types de défauts, ceci afin de faire un « bilan ».

III.3.1.2.1 Défauts interstitiels

Les défauts interstitiels formés après les recuits à 350°C et à 550°C ne sont pas clairement identifiables sur les clichés TEM. Après le recuit à 850°C, les petites boucles de dislocations interstitielles qui se forment ont un diamètre de l'ordre de 10 nanomètres et une densité de $3.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Elles contiennent donc $3.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ atomes de silicium.

III.3.1.2.2 Défauts lacunaires

La Figure III-6 montre des images, prises en conditions « hors-Bragg » et en défocalisant la lentille objectif, permettant de visualiser les défauts lacunaires générés par l'implantation d'hydrogène et les recuits à 350°C, 550°C et 850°C.

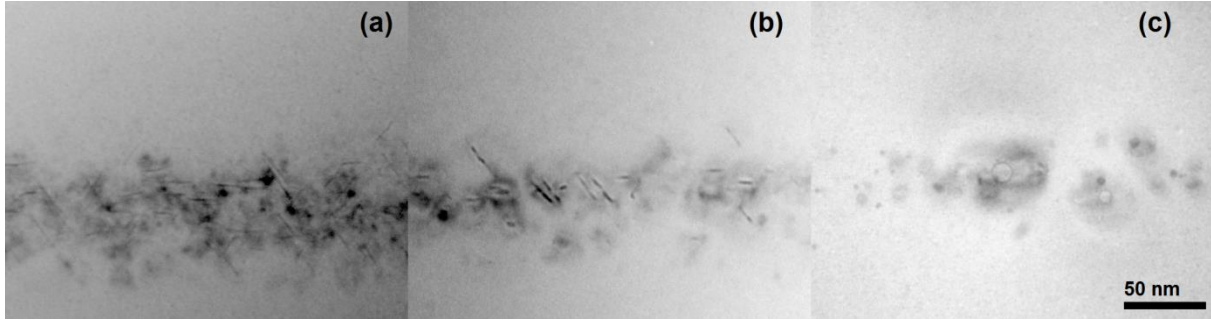


Figure III-6 Images TEM, hors-Bragg et en cross-section (110) de la région implantée en hydrogène. (a), recuit à 350°C pendant 5 minutes, puis (b) à 550°C pendant une heure et enfin (c), à 850°C pendant 90 secondes. Le bord supérieur de l'image est situé à une distance de 150 nm de l'interface Si/SiO₂. Les détecteurs sont situés en dessous du bord inférieur de l'image.

Après le recuit à 350°C (Figure III-6(a)), une population de platelets est visible dans la zone implantée. Après le recuit à 550°C (Figure III-6(b)), ces platelets sont toujours visibles et leurs tailles ont peu varié. Après le recuit à 850°C (Figure III-6(c)), les platelets ont disparu et sont remplacés par des cavités sphériques dont les bords sont facettés et dont la densité est visiblement bien plus faible. Tous ces objets lacunaires apparaissent dans la même gamme de profondeurs que celle où ont été observées les petites boucles interstitielles.

L'analyse statistique des populations de défauts lacunaires est résumée dans la Figure III-7. Les densités sont obtenues en suivant la méthode décrite par Grisolia *et al.* [Grisolia et al., 2000]. Un platelet est défini comme un cylindre d'épaisseur $h \approx 1\text{nm}$, de rayon R et donc de volume $h\pi R^2$. Les cavités sont considérées sphériques, de rayon R , et donc de volume $\frac{4}{3}\pi R^3$.

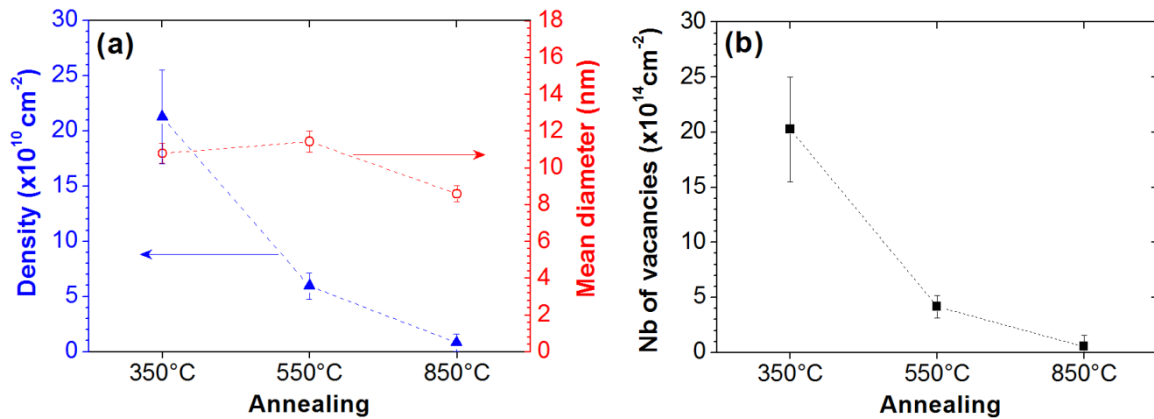


Figure III-7 (a) Évolution de la densité (bleu) et du diamètre moyen (rouge) des platelets (350°C et 550°C) ainsi que des cavités sphériques (850°C) et (b) variations du nombre de lacunes contenues dans ces objets.

Le nombre total de lacunes (Nb) contenues dans ces défauts lacunaires (de volume V_i) par unité de surface (A) peut donc être estimé à partir de la concentration des atomes de Si (ρ_{Si}) par :

$$Nb_{lacunes} = \sum_i V_i \rho_{Si} / A \quad \text{avec } \rho_{Si} = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{III.3})$$

Pendant le recuit à 550°C, la taille des platelets augmente très légèrement alors que leur densité diminue fortement, le nombre de lacunes contenues dans les platelets diminue alors d'un facteur 4 à 5. Pendant ce recuit, pas moins de $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ lacunes s'échappent donc de la phase précipitée. Le recuit à 850°C permet la transformation des platelets en cavités, comme observé précédemment par Grisolia [Grisolia, Cristiano, Ben Assayag, & Claverie, 2001]. Cette transformation se produit au fur et à mesure de l'exodiffusion de l'hydrogène à partir des platelets. Cependant et contrairement à ce qui est observé par Grisolia, le nombre total de lacunes n'est pas conservé au cours de ces recuits. Celui-ci diminue fortement au fur et à mesure que le budget thermique augmente. Nous mettons donc bien en évidence une dissolution des défauts lacunaires qui peut être attribuée à la présence des détecteurs, les autres conditions expérimentales étant voisines de celles étudiées par Grisolia [Grisolia, 2000].

III.3.1.3 Bilan

Pendant l'implantation d'hydrogène, les détecteurs enregistrent la présence d'un « bouillon » de défauts ponctuels en très grandes sursaturations. L'origine et l'amplitude de ces sursaturations, thermique ou balistique, n'a pas pu être déterminé.

Au cours des recuits, des défauts interstitiels se forment dans la zone implantée. Après recuit à 850°C, ces défauts se sont transformés en petites boucles de dislocation extrinsèque contenant 3×10^{13} interstitiels par cm^{-2} .

Les défauts lacunaires se forment dès 350°C. Ils contiennent alors $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ lacunes soit 0.2 lacunes par ion hydrogène implanté. Ces défauts perdent $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ des lacunes les constituant au cours des recuits à 550°C puis 850°C.

Les détecteurs, de leur côté, ont piégé $0,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ lacunes au cours des recuits successifs, dont $0,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ au cours des recuits à 550°C puis 850°C. Ils n'ont donc piégé qu'approximativement un tiers des lacunes perdues par les platelets en cours de recuit.

Après le recuit à 850°C, il subsiste 3×10^{13} interstitiels et 5×10^{13} lacunes par cm^{-2} , deux valeurs très proches compte tenu des incertitudes expérimentales.

III.3.1.4 Conclusion

Dans cette expérience, nous apprenons que les lacunes et interstitiels sont effectivement présents en très grandes sursaturations juste après l'implantation d'hydrogène. Dès qu'un recuit à 350°C est appliqué, les lacunes précipitent sous la forme de platelets contenant $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ lacunes (pour une dose d'hydrogène implantée égale à $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Au cours des recuits successifs, ces platelets perdent les lacunes qui les constituent, 1/3 par capture sur les détecteurs, et les 2/3 restants soit par

recombinaison avec des interstitiels soit par diffusion jusqu'à l'interface Si/SiO₂. Les interstitiels, lorsqu'ils ne se recombinent pas avec les lacunes, semblent préférer diffuser vers cette interface puisqu'ils ne sont pas récupérés par les détecteurs. Cette différence de comportement peut s'expliquer par les conditions différentes imposées par la présence des détecteurs aux lacunes et aux interstitiels. En effet, au niveau des détecteurs, la concentration des interstitiels en équilibre avec les boucles est de quelques C_I^* alors qu'elle n'est de quelques fraction de C_V^* pour les lacunes. De ce fait, le gradient conduisant les lacunes vers les détecteurs est plus fort que celui y conduisant les interstitiels. Il est donc probable qu'une grande partie des interstitiels se recombinent directement à l'interface Si/SiO₂ et ce en tout début de recuit, puisque la diffusivité des interstitiels est toujours plus grande que celle des lacunes.

De fait, si cette expérience était bien adaptée à la détection des interstitiels de Si en cours d'oxydation, où seule une espèce est mise en jeu, elle s'avère beaucoup moins triviale à interpréter lorsque les deux espèces cohabitent, précipitent et diffusent en même temps. Néanmoins, nous retiendrons pour la suite, qu'après recuit à 350°C, la concentration en lacunes mesurées dans les platelets est équivalente à 0.2 lacunes par ion hydrogène implanté. La concentration de lacunes, générées par l'implantation elle-même, ne peut donc qu'être supérieure à cette valeur.

III.3.2 Couches « delta » de bore : estimation des concentrations d'interstitiels libres

Une autre approche permettant de mesurer des sursaturations en interstitiels de silicium formées par l'implantation d'hydrogène consiste à étudier la diffusion du bore au voisinage de l'hydrogène implanté en cours de recuit. La diffusion du bore ayant lieu via le couplage entre interstitiel de silicium et atome de bore (B-I), le coefficient de diffusion effectif du bore (D_B) est proportionnel à la concentration d'interstitiels de silicium (C_I) dans la région où il diffuse [Cowern, Van de Walle, Gravesteijn, & Vriezema, 1991; Fahey, Griffin, & Plummer, 1989] :

$$\frac{D_B}{D_B^*} = \frac{C_I}{C_I^*} = S_I \quad \text{ou encore} \quad D_B = \frac{D_I C_I}{C_0} \quad (\text{III.4})$$

où D_B^* est le coefficient de diffusion du bore à l'équilibre, C_I^* la concentration d'interstitiels à l'équilibre, S_I la sursaturation en interstitiels de silicium, D_I le coefficient de diffusion des interstitiels de silicium et C_0 le nombre de sites disponibles dans le cristal ($C_0 = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Pour mesurer la diffusivité du bore, nous utiliserons une structure comprenant plusieurs couches « delta » de bore, c'est-à-dire des couches de quelques nanomètres d'épaisseur et fortement dopées en bore. Ces couches ont été couramment exploitées dans le passé pour détecter des sursaturations d'interstitiels de silicium libres, notamment pour mettre en évidence des phénomènes de diffusion accélérée et transitoire [Cowern et al., 1999; Eaglesham et al., 1994; Lampin et al., 2003; Lamrani et al., 2004].

III.3.2.1 Procédure expérimentale

Pour cette expérience, nous avons utilisé un wafer de silicium (001) contenant trois couches « delta » de bore, élaborées par MOCVD, et distribuées à 100nm, 500nm et 900nm en dessous de la surface. Le dopage de ces couches est de $1 \times 10^{18} \text{at/cm}^3$ ce qui assure que le bore est bien en position substitutionnelle dans le réseau. L'hydrogène est implanté dans cette structure à une énergie de 12keV et à une dose de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Dans ces conditions, l'hydrogène se retrouve compris entre le premier et le deuxième marqueur de bore (Figure III-8).

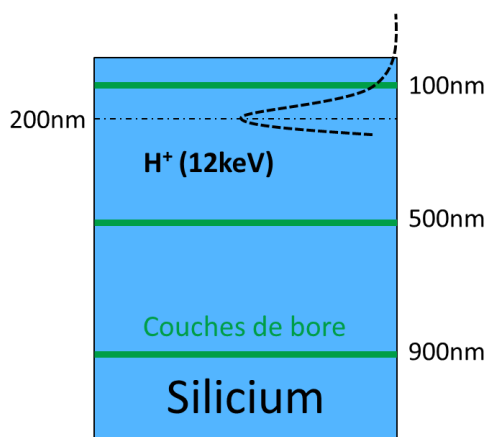


Figure III-8 Description schématique de l'expérience : implantation d'hydrogène à 12keV ($1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) dans un substrat de silicium contenant trois couches « delta » de bore.

Ce wafer est ensuite découpé et les échantillons subissent un ou plusieurs recuits tels que décrits dans le Tableau III-2. Les profils de concentration de bore sont ensuite mesurés par SIMS (Spectromètre de Masse d'Ions Secondaires).

Échantillon	Implantation	Recuit
1	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	Aucun recuit
2	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min)
3	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min)
4	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min) + 850°C (15s)
5	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min) + 850°C (30s)
6	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min) + 850°C (60s)
7	H^+ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min) + 850°C (90s)

Tableau III-2 Recuits appliqués à l'échantillon implanté par hydrogène.

III.3.2.2 Extraction des données

Pour extraire le coefficient de diffusion effectif du bore, nous utilisons des simulations basées sur le modèle de diffusion par « kick-out » [Lampin, Cristiano, Lamrani, & Colombeau, 2004; Lampin, Senez, & Claverie, 1999]. Dans ce modèle, les interstitiels de silicium peuvent éjecter les atomes de bore de

leurs positions substitutionnelles et former une paire B-I. Cette paire peut diffuser sur une distance moyenne λ avant de se dissocier. Le coefficient de diffusion effectif moyen du bore D_B s'écrit :

$$D_B = \lambda^2 g \quad (\text{III.5})$$

où g est le taux de formation de ces paires par seconde. Les paramètres λ et g sont donc ajustés et un couple de solution unique est obtenu permettant de reproduire la diffusivité observée. Le coefficient de diffusion à l'équilibre D_B^* est lui calculé à partir de la relation [Pichler, 2004] :

$$D_B^* = 3.79 \times \exp\left(-\frac{3.64\text{eV}}{kT}\right) [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}] \quad (\text{III.6})$$

Lors d'un recuit à 350°C (5 min) et à 550°C (60 min), les longueurs de diffusion à l'équilibre du bore sont très faibles, de l'ordre de 10^{-6} Å à 10^{-2} Å, respectivement. Par conséquent, la diffusion thermique à l'équilibre à ces températures est négligeable et toute diffusion observée ne peut être provoquée que par la présence de larges sursaturations d'interstitiels de Si. À 850°C, les longueurs de diffusion sont plus élevées, de l'ordre de 10 Å pour un recuit de 90 secondes.

III.3.2.3 Résultats

La Figure III-9 montre les profils de concentration de bore en fonction de la profondeur obtenus par SIMS avant et après chaque recuit. Après l'implantation d'hydrogène, le bore présente des profils très abrupts et d'une largeur d'environ 10nm. Nous remarquons que le deuxième marqueur de bore, proche de la zone implantée par l'hydrogène et plus profond que celle-ci (donc moins sensible à la présence de la surface), est très fin. Pour cette raison, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'évolution de ce marqueur dans la suite de ce travail.

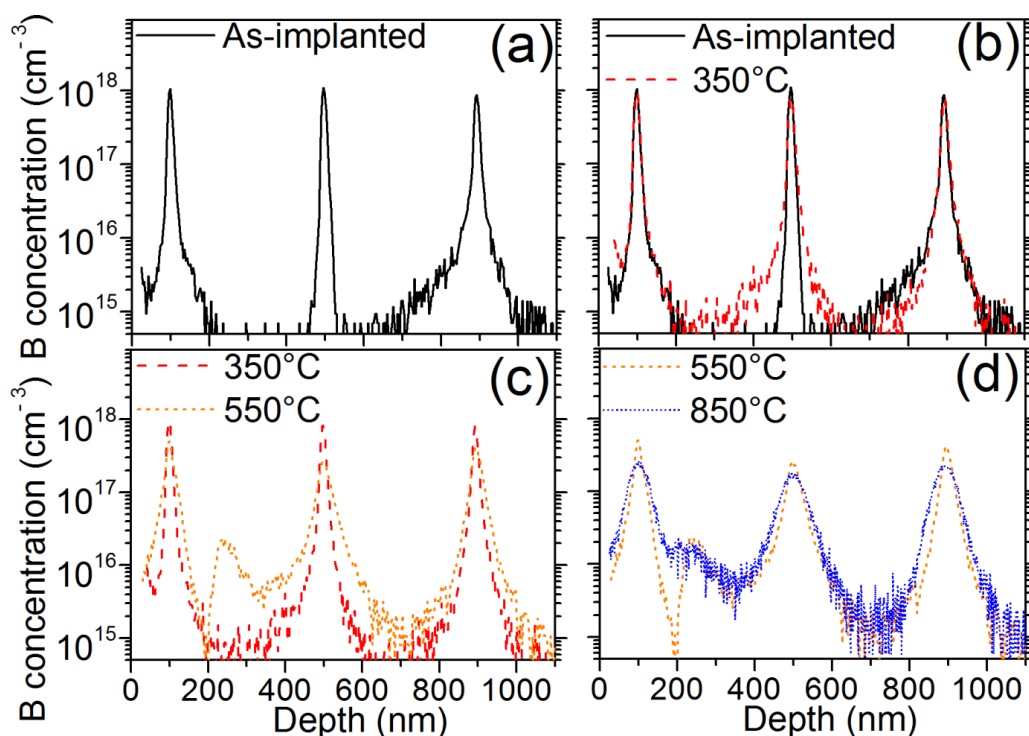


Figure III-9 Comparaisons des profils de concentration de bore mesurés par SIMS dans un substrat de silicium contenant trois couches delta de bore implanté par hydrogène à 12keV avec une dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$: (a), (b) non recuit (noir) ; (b), (c) après le recuit à 350°C, 5min (rouge) ; (c), (d) après le recuit additionnel à 550°C, 60min (orange) ; (d) après le recuit à 850°C, 90s (bleu).

Après recuit à 350°C, nous observons la diffusion de ce marqueur, c'est-à-dire à la fois son élargissement et une légère diminution de son maximum de concentration (Figure III-9(b)). Après le recuit à 550°C, cette diffusion est encore plus prononcée et un pic de bore apparaît dans la zone où l'hydrogène est implanté (Figure III-9(c)). Cette observation relativement classique est due au piégeage du bore ayant diffusé hors du marqueur sur les défauts interstitiels ou lacunaires générés par l'implantation d'hydrogène [Bazizi et al., 2008; Duffy et al., 2003]. Les concentrations de bore piégé étant plus d'un ordre de grandeur plus faible que le bore mobile que nous étudions, ce phénomène ne perturbe pas l'analyse que nous avons menée. Après les recuits à 850°C pendant 15, 30, 60 ou 90s, le marqueur s'élargit de plus en plus.

Les coefficients de diffusion effectifs $\langle D_B \rangle$ (moyennés sur la durée du recuit) que nous avons extraits de la simulation des profils observés après chacun des recuits sont rapportés dans le Tableau III-3.

Recuit	350°C (5min)	550°C (60min)	850°C (15s)	850°C (30s)	850°C (60s)	850°C (90s)
$\langle D_B \rangle [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$	9.8×10^{-16}	8.9×10^{-16}	10.8×10^{-14}	6.5×10^{-14}	5.1×10^{-14}	2.4×10^{-14}
$D_B^* [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ [Pichler, 2004]	1.0×10^{-29}	1.8×10^{-22}	1.65×10^{-16}	1.65×10^{-16}	1.65×10^{-16}	1.65×10^{-16}

Tableau III-3 Coefficients de diffusion du bore ajustés à partir de l'élargissement du deuxième marqueur de bore.

De façon générale, ces valeurs sont beaucoup plus grandes que les coefficients de diffusion à l'équilibre et mettent donc en évidence une diffusion assistée par de très fortes sursaturations d'interstitiels.

Ces sursaturations d'interstitiels de Si peuvent en principe être calculées à partir du rapport entre les coefficients de diffusion effectifs et leurs valeurs à l'équilibre D_B^* . Toutefois, pour les températures de 350°C et 550°C, les coefficients de diffusion à l'équilibre ne sont pas connus précisément, le bore étant quasiment immobile à ces températures. Le fait d'observer expérimentalement une forte diffusion du bore à ces températures montre donc que ces sursaturations sont gigantesques. Si nous nous fions aux valeurs de D_B^* obtenues en extrapolant à partir de la relation (III.6), ces sursaturations seraient comprises entre 10^{14} et 10^7 .

Nous avons pu extraire les sursaturations moyennes mises en jeu au cours du recuit à 850°C, température à laquelle le coefficient de diffusion et la concentration d'interstitiels à l'équilibre sont connus. Ces résultats sont reportés sur la Figure III-10.

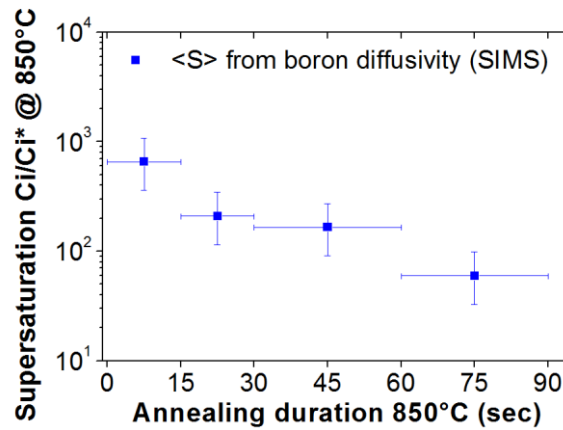


Figure III-10 Sursaturation en interstitiels de silicium en fonction de la durée du recuit à 850°C.

Dans cette figure, les sursaturations étant des moyennes sur la durée du recuit, les points sont placés au milieu de chaque intervalle de temps et la barre d'erreur en abscisse couvre la durée du recuit. Les barres d'erreur verticales proviennent de l'incertitude sur la diffusivité du bore à l'équilibre.

Ainsi pendant le recuit à 850°C, la sursaturation en interstitiels varient entre 10^3 et 10^2 . Dans cette gamme de température, la concentration d'interstitiel à l'équilibre peut être raisonnablement estimée à partir de la relation suivante [Bracht, Silvestri, Sharp, & Haller, 2007] :

$$C_i^* = 2.9 \times 10^{24} \exp\left(-\frac{3.24\text{eV}}{kT}\right) [\text{cm}^{-3}] \quad (\text{III.7})$$

La valeur de C_i^* obtenue à 850°C ($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) permet d'estimer que les concentrations moyennes en interstitiels $\langle C_i \rangle$ évoluent entre quelques 10^{12} à 10^{13} cm^{-3} en cours de recuit dans la région implantée.

Ces valeurs de concentration sont très faibles. Il n'y a là rien de surprenant puisqu'à ces températures les défauts interstitiels précipitent sous la forme de défauts étendus. Les valeurs détectées correspondent donc seulement aux interstitiels libres en équilibre dynamique avec ces défauts étendus. La majorité des atomes de silicium interstitiels sont contenus dans les défauts formant la phase précipitée.

III.3.2.4 Concentrations d'interstitiels contenus dans les défauts étendus

La Figure III-11 montre les images obtenues par TEM conditions de faisceau faible de nos différents échantillons. Après le recuit à 550°C, d'importants champs de déformations induisent de forts contrastes dans les images et empêchent l'observation de défauts isolés. Ces champs de déformation s'atténuent lors d'un recuit à 850°C et des boucles de dislocations fautées de Frank sont observées. Les évolutions de la densité et du diamètre moyen de ces boucles en fonction du temps de recuit sont reportées dans la Figure III-12.

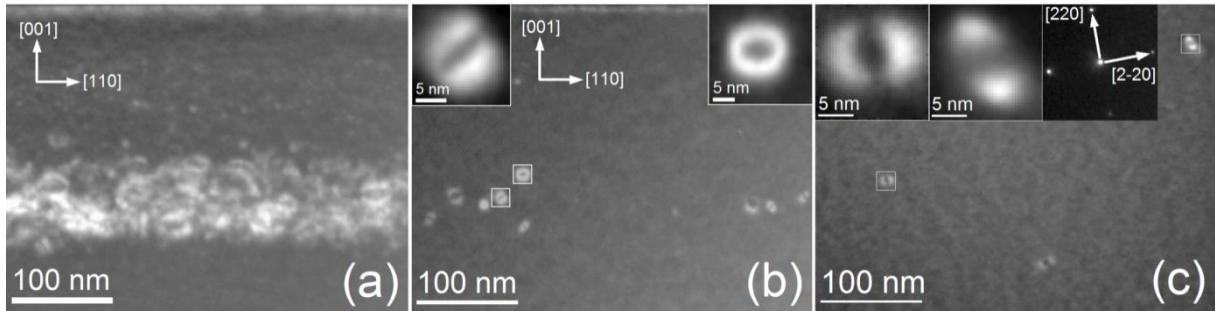


Figure III-11 Images TEM (conditions de faisceau faible, $g=004$) après implantation à 12keV ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) (a) après le recuit à 550°C, en section transverse, après un recuit supplémentaire à 850°C pendant 90 secondes (b) en section transverse et (c) en vue plane. Le bord supérieur des images (a) et (b) correspondent à la surface de l'échantillon.

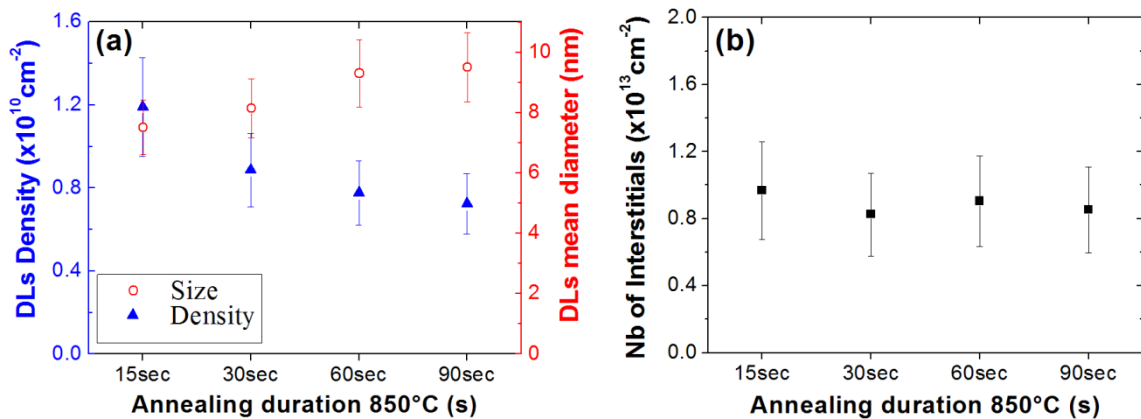


Figure III-12 (a) Évolutions de la densité (bleu) et du diamètre moyen (rouge) des boucles fautées en fonction du temps de recuit à 850°C et (b) variations du nombre total d'interstitiels contenus dans ces boucles.

Lorsque le temps de recuit augmente, la densité diminue alors que le diamètre moyen augmente. Le nombre total d'interstitiels contenus dans ces boucles est constant au cours du temps et est de

l'ordre de 10^{13} interstitiels par cm^2 . Ces observations décrivent une croissance compétitive conservative (mûrissement d'Ostwald) des boucles lors du recuit à 850°C . Finalement, cette concentration d'interstitiels ne correspond qu'à la conservation de 0.1% d'atomes de Si interstitiels par ion hydrogène implanté.

III.3.2.5 Simulation de la diffusion du bore (Sentaurus Process)

Il nous est difficile d'estimer directement, sur la base de résultats expérimentaux, les concentrations d'interstitiels disponibles juste après l'implantation d'hydrogène. Une autre approche consiste à tenter de simuler directement la diffusion du bore observée à partir des données fournies par le simulateur de procédé Sentaurus Process et ainsi de tester les valeurs obtenues par ce simulateur. Comme montré au paragraphe III.2.2, ce simulateur prédit que chaque ion hydrogène implanté génère une dizaine de lacunes et une dizaine d'interstitiels. À température ambiante, 90 % de ces défauts s'annihilent et il ne reste qu'approximativement un interstitiel et une lacune par ion implanté.

Nous avons conservé ces résultats pour simuler, toujours en utilisant le même simulateur, la diffusion des couches delta de bore au cours du recuit à 550°C . Par souci de simplicité, nous avons négligé le recuit à 350°C qui n'affecte que très peu les profils initiaux de bore. Les profils de bore simulés par le logiciel sont superposés avec les résultats expérimentaux dans la Figure III-13.

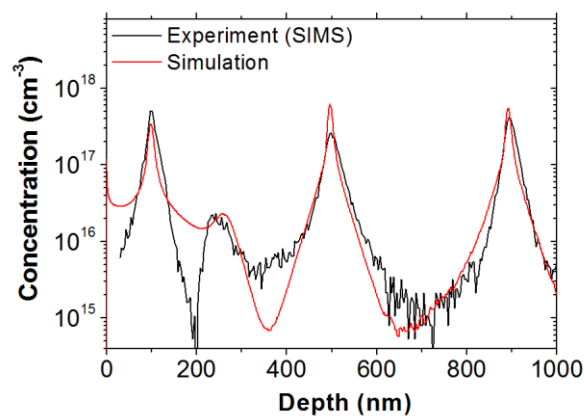


Figure III-13 Comparaison entre l'expérience et la simulation par Sentaurus Process de l'évolution des couches de dopage de bore après le recuit à 550°C pendant une heure.

Les profils de bore sont relativement bien reproduits par la simulation. Les concentrations d'interstitiels prédites après l'implantation à température ambiante (soit 10^{16}cm^{-2}) sont donc du bon ordre de grandeur. La même simulation effectuée en injectant une « dose » initiale d'interstitiels de 10^{17}cm^{-2} aboutit à une diffusion tout à fait excessive des couches delta alors qu'une « dose » initiale d'interstitiels de 10^{15}cm^{-2} ne reproduit pas la diffusion observée.

Nous confirmons donc ici que les valeurs des concentrations en interstitiels disponibles à la fin de l'implantation d'hydrogène à température ambiante prédites par le simulateur Sentauros Process (un interstitiel et une lacune par ion implanté) sont à même de rendre compte de la diffusivité de marqueurs de bore au cours de recuits thermiques.

III.3.2.6 Conclusion

Dans cette seconde expérience, nous avons pu mettre en évidence, via la diffusivité du bore, les très fortes sursaturations en interstitiels de silicium, qui sont générés par l'implantation d'hydrogène, au cours des différents recuits.

Nous avons montré qu'après les recuits à basse température (350°C et 550°C), les sursaturations d'interstitiels de silicium libres restent très importantes. Après un recuit à 850°C, les sursaturations d'interstitiel de Si libres sont toujours fortes ($10^2, 10^3$) mais relativement faibles en comparaison des concentrations d'interstitiels formant la phase précipitée. Dans ces précipités (boucles de Frank), après le recuit à 850°C, nous n'avons retrouvé que 0.1% d'interstitiels par ion implanté. Nous retiendrons donc, qu'en cours de recuit, la grande majorité des défauts interstitiels générés par l'implantation s'annihilent avec des lacunes et/ou se recombinent à la surface du wafer.

Enfin, nous avons montré et nous retiendrons pour la suite de ce travail que les valeurs des concentrations en interstitiels libres restants après l'implantation à température ambiante (un interstitiel par ion hydrogène implanté), et prédites par la simulation KMC, permettaient de reproduire la diffusion observée par les marqueurs de bore au cours d'un recuit à 550°C.

III.4 Effet de la dose d'hydrogène

Dans les paragraphes précédents, la dose implantée était constante et de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Le but de ce paragraphe est d'étudier l'influence de cette dose sur les quantités d'interstitiels et de lacunes retrouvées dans les phases précipitées (boucles de dislocations et platelets/cavités) après recuit thermique. Pour cela, nous avons réalisé des implantations d'hydrogène à des doses de plus en plus élevées. Pour pouvoir à la fois caractériser les populations de défauts interstitiels et lacunaires, nous avons choisi d'effectuer des recuits « haute température ». Les caractéristiques de ces défauts étendus sont alors obtenues par microscopie électronique en transmission et les quantités d'interstitiels de silicium et de lacunes qui les constituent sont mesurées et comparées entre elles.

III.4.1 Procédure expérimentale

L'hydrogène est implanté avec une énergie de 32keV dans un substrat de silicium de type (001) couvert par un oxyde de 145nm d'épaisseur. Les doses d'hydrogène implantées sont de 1.0×10^{16} , 2.9×10^{16} , 3.9×10^{16} , 5.2×10^{16} et $6.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Après l'implantation, tous les échantillons sont recuits ensemble dans un four classique sous atmosphère d'azote à 350°C pendant 5 minutes pour permettre la précipitation des platelets. Ces échantillons sont ensuite recuits ensemble à une température de 850°C pendant 90 secondes dans un four de recuit rapide (RTA) sous atmosphère d'azote.

Après ce recuit, l'échantillon implanté avec la dose la plus élevée ($6.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) présente de larges cloques ainsi que des exfoliations en surface. Pour cette raison, cet échantillon est préparé par FIB (Faisceau d'Ions Focalisé) et les analyses conduites dans des zones non exfoliées, situées entre les cloques. Les autres échantillons ont été préparés de façon classique par polissage mécanique suivi d'un amincissement ionique.

III.4.2 Observations TEM

La Figure III-14 montre des images des échantillons implantés avec des doses croissantes, de la gauche vers la droite. Deux types de défauts sont visibles. Les boucles de dislocations, notées « F », se distinguent par un contraste très fort sur leurs bords et un contraste quasi-nul (noir) en leurs centres. En revanche, les cavités (notées C) ont un contraste assez faible mais homogène. Il convient donc de bien distinguer ces deux défauts et ne pas les confondre lors de l'analyse des images.

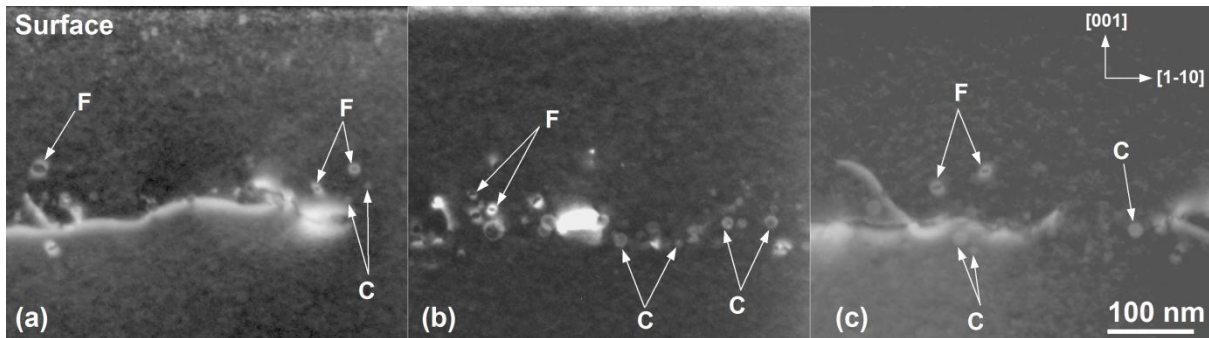


Figure III-14 Images en faisceau faible ($g=004$) des échantillons implantés à 32keV avec des doses d'hydrogène croissantes de (a) $3.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, (b) $5.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et (c) $6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Deux types de défauts sont visibles : les cavités, notées « C », et les boucles fautées, notées « F ».

Sur les images en conditions « hors-Bragg » et défocalisées, les deux types de défauts sont également visibles. La Figure III-15 montre les contrastes caractéristiques de ces défauts selon les conditions d'imagerie sélectionnées. Les cavités sont nettes sur les images « hors Bragg », alors que les boucles de dislocation le sont en conditions de faisceau faible. L'utilisation systématique des deux techniques d'imagerie permet de lever l'ambiguïté. De plus, pour les doses supérieures à $3.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ la présence de « déchirures » est observée dans la zone implantée. Ces déchirures ne pas à proprement parler des fissures, puisque leurs contours ne sont pas clairement définis dans les images en condition « hors-Bragg ». Elles engendrent des champs de déformation importants qui rend problématique la détection des boucles de dislocations environnantes (Figure III-15 (b)).

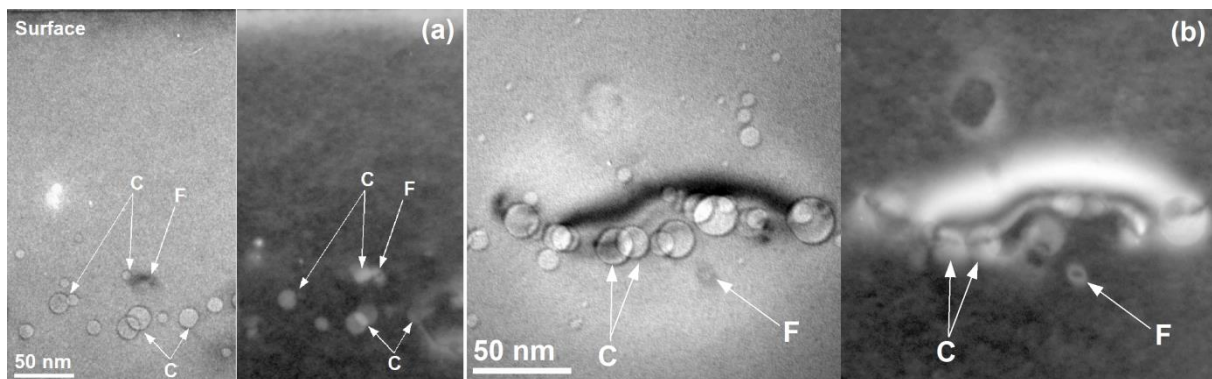


Figure III-15 Comparaison entre les contrastes d'une image de microscopie électronique en condition hors-Bragg défocalisé (à gauche) et de faisceau faible (à droite) sur un échantillon avec une dose de $5.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (a) à faible grossissement et (b) à fort grossissement. Les cavités sont notées « C » et les boucles fautées « F ». Le bord supérieur des images de (a) correspond à la surface.

Finalement, l'analyse des populations de boucles de dislocations est effectuée sur des images obtenues en conditions de faisceau faible telles que celles montrées sur la Figure III-14 alors que l'analyse des populations de cavités est effectuée sur des images telles que celles montrées dans la Figure III-16.

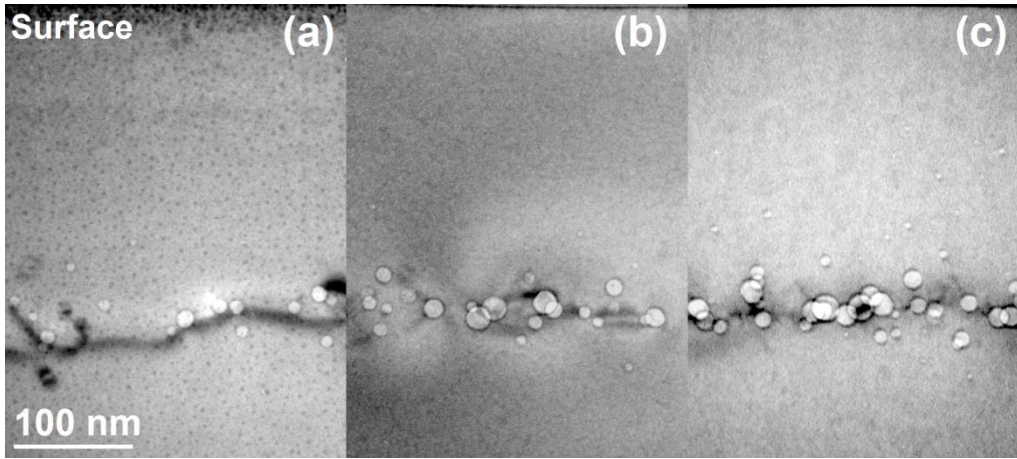


Figure III-16 Images hors Bragg défocalisées des échantillons implantés à 32keV avec des doses d'hydrogène croissantes de (a) $3.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, (b) $5.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et (c) $6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. L'épaisseur de la lame dans la zone observée est la même ($1.5\xi_{g(111)}$)

III.4.3 Analyse statistique des défauts

La Figure III-17 condense les résultats que nous avons obtenus en termes de tailles et de densités des deux populations de défauts étudiés.

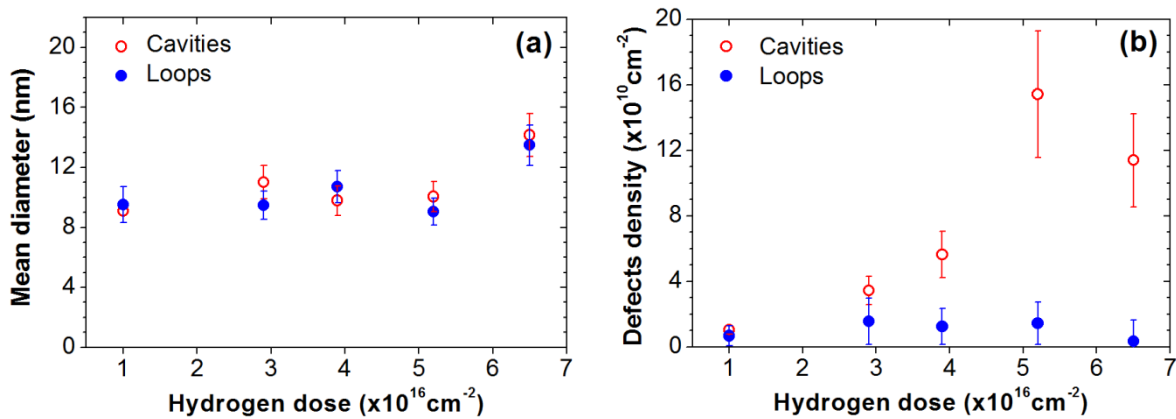


Figure III-17 Évolution (a) des diamètres moyens et (b) de la densité des cavités et des boucles fautées en fonction de la dose d'hydrogène implantée.

Pour les quatre premières doses, le diamètre moyen des boucles de dislocations est quasi-constant et, par hasard, égal au diamètre moyen des cavités observées dans ces échantillons, lui aussi quasi-constant, soit environ 10 nm. Cette « stabilité » de la taille des objets, après un même recuit, pour des sursaturations initiales différentes, est une caractéristique de la maturation d'Ostwald [Cherkashin et al., 2007; Ortiz, Cristiano, Colombeau, Claverie, & Cowern, 2004]. Dans l'échantillon implanté avec la dose la plus élevée ($6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), le diamètre moyen est significativement plus grand, $14 \pm 1 \text{ nm}$ pour les boucles et $15 \pm 1 \text{ nm}$ pour les cavités. Dans cet échantillon, la densité des cavités et des boucles fautées est plus faible qu'observé pour la dose immédiatement plus faible. Ces caractéristiques, densités plus faible et tailles plus grande, laisse penser que cet échantillon a été recuit plus longtemps que les autres. Tous les échantillons ayant été recuits ensemble, cette

explication ne tient pas. Une possible coalescence des cavités et des boucles est aussi à écarter. Ce phénomène amènerait à la formation de défauts de diamètres multiples du diamètre des défauts isolés vus pour des doses plus faibles et à la formation de défauts interstitiels « complexes », ce qui n'est pas observé. Une autre hypothèse serait que la préparation par FIB soit responsable de cette observation, mais l'énergie thermique à apporter pour permettre cette croissance supplémentaire semble hors de portée du FIB. Plus vraisemblablement, cet effet serait dû à un accroissement des vitesses de croissance des défauts résultant des faibles distances les séparant les uns des autres. Cet effet a été discuté par Cherkashin *et al.* [Cherkashin et al., 2007] et a lieu lorsque la fraction volumique des objets devient très importante.

La Figure III-17 montre également les évolutions des densités de ces défauts. Comme discuté dans un des paragraphes précédents, après implantation de la dose la plus faible ($1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), les densités de boucles et de cavités sont assez proches. Cependant, lorsque la dose augmente, les densités de boucles ne varient pas de façon significative, alors que la densité des cavités augmente considérablement. Compte tenu des conditions d'observations difficiles, il est possible que la densité des boucles ait été sous-estimée, le contraste de certaines boucles de dislocations étant masquées par les forts champs de déformation dans les échantillons implantés à fortes doses. Cependant, il est clair que les boucles fautées sont en densités moindres que les cavités.

L'évolution du nombre d'interstitiels et de lacunes contenus dans les boucles fautées et les cavités en fonction de la dose d'hydrogène implantée a été tracée dans la Figure III-18.

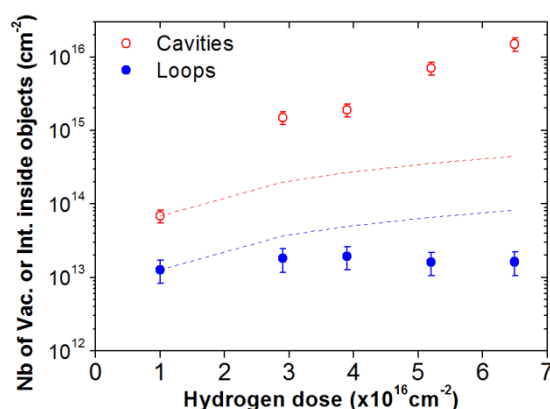


Figure III-18 Évolution du nombre total de lacunes et d'interstitiels de Si contenus dans les cavités et les boucles fautées en fonction de la dose d'hydrogène implantée. Les lignes en pointillé correspondent à une augmentation linéaire avec la dose d'hydrogène.

Si nous prenons par exemple une dose implantée de $3.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ions hydrogène, les deux types de défauts contiennent un total de $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ lacunes et $1.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ interstitiels de silicium, soit 5% de lacunes et seulement 0.1% d'interstitiels pour chaque ion implanté. Ces valeurs sont proches de

celles déterminées au cours des expériences précédentes. Si le nombre total d'interstitiels augmente peu avec la dose implantée, le nombre de lacunes croît lui de façon très rapide. Nous avons tracé sur la même figure des lignes en pointillés décrivant l'augmentation linéaire de la quantité de défauts avec la dose d'hydrogène. Ce qui permet de mettre en évidence que le nombre de lacunes augmente beaucoup plus vite que la dose d'hydrogène.

Cette analyse montre de nouveau que l'évolution thermique des lacunes est bien plus conservative que celle des interstitiels. L'augmentation « supra-linéaire » de la concentration de lacunes contenues dans les cavités avec la dose d'hydrogène et donc avec la concentration initiale de lacunes générées par l'implantation peut résulter d'une caractéristique normale pour un phénomène de précipitation. En effet, l'amplitude des pertes de lacunes depuis la phase précipité vers la surface et/ou vers la profondeur de l'échantillon ne dépend pas de la densité des précipités mais seulement de leur taille moyenne, ou plus exactement de la sursaturation de lacunes libres en équilibre avec la population de platelets/cavités, qui ne dépend que de leur taille moyenne. Cependant, l'effet que nous notons est très fort, plus d'un facteur 10 pour une dose augmentée d'un facteur 3. Il semble donc raisonnable d'envisager que le nombre de lacunes initialement générées par l'implantation d'hydrogène ait pu augmenter avec la dose implantée. Deux hypothèses doivent être considérées pour la suite de ce travail. La première est qu'il pourrait devenir de plus en plus facile de générer des lacunes au fur et à mesure de l'endommagement du cristal de silicium, en d'autres termes, l'énergie seuil de déplacement tendrait à décroître avec la dose. Ce phénomène devrait néanmoins s'accompagner de l'augmentation du nombre d'interstitiels générés, contrairement à ce que nous retrouvons dans nos expériences. Une autre hypothèse serait de considérer que le silicium génère thermiquement de plus en plus facilement des lacunes, par abaissement de leurs énergies de formation, en réaction à la forte contrainte compressive générée par des doses croissantes d'hydrogène.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons estimé les quantités de défauts ponctuels introduits par l'implantation d'hydrogène dans le silicium. Selon les modèles de collisions binaires, chaque ion implanté peut générer jusqu'à 10 lacunes et 10 interstitiels de silicium. Toutefois, à température ambiante, le simulateur Sentauros Process prédit que 9 défauts sur 10 sont annihilés, laissant seulement une lacune et un interstitiel de silicium par ion d'hydrogène. Ces valeurs se sont montrées efficaces pour reproduire la diffusion des marqueurs de bore lors d'un recuit.

Après un recuit, les lacunes et les interstitiels sont majoritairement retrouvés dans la phase précipitée. De plus, leurs quantités totales décroissent au cours du recuit, soit par recombinaison des

paires lacune/interstitiel, soit par diffusion vers la surface. Dans nos observations, pour toutes les températures de recuit et doses utilisées, nous avons retrouvé systématiquement plus de lacunes dans les défauts lacunaires que d'interstitiels dans les précipités interstitiels.

À faible dose, cet écart peut provenir d'une diffusion plus forte des interstitiels de silicium vers la surface libre (et/ou l'interface Si/SiO₂), celle-ci étant un piège très efficace pour les interstitiels ($C_i=0$), et un peu moins efficace pour les lacunes ($C_v=C_v^*$). En plus du gradient de concentration vers la surface plus fort pour les interstitiels, la diffusivité des interstitiels est plus grande que celles des lacunes [Bracht et al., 2007]. Enfin, les énergies de « liaisons » décrivant la stabilité d'une lacune dans une cavité/platelet sont très grandes, et plus grandes que les énergies de liaison des « petits » précipités interstitiels.

À forte dose, si les dimensions des cavités restent identiques, il y a une très forte augmentation de leur densité et donc du nombre totale de lacunes dans la région implantée. Cet effet est en partie expliqué comme une conséquence naturelle de la précipitation, la perte de lacune hors de la zone implantée étant constante avec la dose. Toutefois, la variation du nombre de lacunes observée est très forte, et suggère une augmentation du nombre de lacunes générées initialement pour des doses élevées, c'est-à-dire lorsque le substrat est déjà très endommagé. Cet effet n'étant pas visible pour les interstitiels, le seuil de déplacement caractérisant l'énergie nécessaire à la formation d'une paire de Frenkel n'est probablement pas ou peu modifié. Une autre hypothèse serait donc la formation de lacunes supplémentaires en dehors du phénomène balistique. Par exemple, par la génération de lacunes thermiques dont l'énergie de formation pourrait être modifiée en raison de la contrainte.

Références (Chapitre III.)

- Bazizi, E. M., Fazzini, P. F., Zechner, C., Tsibizov, a., Kheyrandish, H., Pakfar, a., ... Cristiano, F. (2008). Modelling of Boron Trapping at End-of-Range defects in pre-amorphized ultra-shallow junctions. *Materials Science and Engineering: B*, 154-155, 275–278. doi:10.1016/j.mseb.2008.09.044
- Bonafos, C., Mathiot, D., & Claverie, A. (1998). Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon. *Journal of Applied Physics*, 83(6), 3008. doi:10.1063/1.367056
- Bracht, H., Silvestri, H., Sharp, I., & Haller, E. (2007). Self- and foreign-atom diffusion in semiconductor isotope heterostructures. II. Experimental results for silicon. *Physical Review B*, 75(3), 035211. doi:10.1103/PhysRevB.75.035211
- Cherkashin, N. a., Claverie, A., Bonafos, C., Chaldyshev, V. V., Bert, N. a., Preobrazhenskii, V. V., ... Werner, P. (2007). Influence of the initial supersaturation of solute atoms on the size of nanoparticles grown by an Ostwald ripening mechanism. *Journal of Applied Physics*, 102(2007). doi:10.1063/1.2749303
- Cowern, N. E. B., Alquier, D., Omri, M., Claverie, A., & Nejim, A. (1999). Transient enhanced diffusion in preamorphized silicon: the role of the surface. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 148, 257–261.
- Cowern, N. E. B., Van de Walle, G. F. A., Gravesteijn, D. J., & Vriezema, C. J. (1991). Experiments on atomic-scale mechanisms of diffusion. *Physical Review Letters*, 67(2), 212–215. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.212
- Duffy, R., Venezia, V. C., Heringa, a., Hüskén, T. W. T., Hopstaken, M. J. P., Cowern, N. E. B., ... Wang, C. C. (2003). Boron uphill diffusion during ultrashallow junction formation. *Applied Physics Letters*, 82, 3647–3649. doi:10.1063/1.1578512
- Eaglesham, D. J., Stolk, P. a., Gossmann, H.-J., & Poate, J. M. (1994). Implantation and transient B diffusion in Si: The source of the interstitials. *Applied Physics Letters*, 65(18), 2305. doi:10.1063/1.112725
- Fahey, P. M., Griffin, P. B., & Plummer, J. D. (1989). Point defects and dopant diffusion in silicon. *Reviews of Modern Physics*, 61(2), 289–384. doi:10.1103/RevModPhys.61.289
- Grisolia, J. (2000). *Evolution thermique des défauts introduits par implantation ionique d'hydrogène ou d'hélium dans le silicium et le carbure de silicium*.
- Grisolia, J., Cristiano, F., Ben Assayag, G., & Claverie, A. (2001). Kinetic aspects of the growth of platelets and voids in H implanted Si. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 178, 160–164.
- Grisolia, J., Cristiano, F., De Mauduit, B., Ben Assayag, G., Letertre, F., Aspar, B., ... Claverie, A. (2000). Kinetic aspects of the growth of hydrogen induced platelets in SiC. *Journal of Applied Physics*, 87(12), 8415. doi:10.1063/1.373556

- Laâ nab, L., Bergaud, C., Bonafos, C., Martinez, A., & Claverie, A. (1995). Variation of end of range density with ion beam energy and the predictions of the “excess interstitials” model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 96(1-2), 236–240. doi:10.1016/0168-583X(94)00490-0
- Lampin, E., Cristiano, F., Lamrani, Y., Claverie, A., Colombeau, B., & Cowern, N. E. B. (2003). Prediction of boron transient enhanced diffusion through the atom-by-atom modeling of extended defects. *Journal of Applied Physics*, 94(12), 7520. doi:10.1063/1.1627461
- Lampin, E., Cristiano, F., Lamrani, Y., & Colombeau, B. (2004). Coupling of atom-by-atom calculations of extended defects with B kick-out equations: application to the simulation of boron ted. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 216, 95–99. doi:10.1016/j.nimb.2003.11.026
- Lampin, E., Senez, V., & Claverie, A. (1999). Modeling of the transient enhanced diffusion of boron implanted into preamorphized silicon. *Journal of Applied Physics*, 85(12), 8137. doi:10.1063/1.370652
- Lamrani, Y., Cristiano, F., Colombeau, B., Scheid, E., Calvo, P., Schäfer, H., & Claverie, A. (2004). Direct evidence of the recombination of silicon interstitial atoms at the silicon surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 216, 281–285. doi:10.1016/j.nimb.2003.11.047
- Meng, H. L., Prussin, S., Law, M. E., & Jones, K. S. (1993). A study of point defect detectors created by Si and Ge implantation. *Journal of Applied Physics*, 73(2), 955. doi:10.1063/1.353309
- Ortiz, C. J., Cristiano, F., Colombeau, B., Claverie, A., & Cowern, N. E. B. (2004). Modeling of extrinsic extended defect evolution in ion-implanted silicon upon thermal annealing. *Materials Science and Engineering: B*, 114-115, 184–192. doi:10.1016/j.mseb.2004.07.054
- Pichler, P. (2004). *Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon* (Delta Spri., p. 93). Vienna: Springer Vienna. doi:10.1007/978-3-7091-0597-9
- Skarlatos, D., Tsamis, C., Omri, M., Claverie, A., & Tsoukalas, D. (1998). Point defect parameter extraction through their reaction with dislocation loops. *Simulation of Semiconductor Processes and Devices 1998*, 356–359. doi:10.1007/978-3-7091-6827-1_88
- Tsoukalas, D., Skarlatos, D., & Stoemenos, J. (2000). Investigation of the interaction between silicon interstitials and dislocation loops using the wafer bonding technique. *Journal of Applied Physics*, 87(12), 8380. doi:10.1063/1.373550
- Vieu, C. (1987). *Phenomenes de degradation et d’amorphisation induits par implantation ionique dans du silicium monocristallin*.
- Ziegler, J. F., & Biersack, J. P. (1985). The Stopping and Range of Ions in Matter. In D. A. Bromley (Ed.), *Treatise on Heavy-Ion Science* (pp. 93–129). Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-1-4615-8103-1

IV.

Modélisation de la précipitation de défauts ponctuels sous la forme de complexes

IV.1 Introduction.....	74
IV.2 Modèle de précipitation des défauts sous la forme de complexes A_nB_m	75
IV.2.1 Concentration locale des complexes en fonction des concentrations locales de défauts	75
IV.2.2 Concentrations locales et concentration moyenne	84
IV.3 Application à la formation de complexes hydrogénés.....	91
IV.3.1 Caractéristiques des complexes considérés.....	91
IV.3.2 Réactions de formation des complexes	95
IV.4 Ajustement du modèle à partir des mesures de déformations.....	99
IV.4.1 Déformations hors du plan et concentrations moyennes des complexes.....	99
IV.4.2 Hypothèses physiques pour l'ajustement du modèle.....	101
IV.4.3 Ajustement des paramètres	103
IV.4.4 Exploitation des résultats	105
IV.5 Conclusion	109

IV.1 Introduction

Dans les instants qui suivent l'implantation d'hydrogène à température ambiante, les atomes d'hydrogène, les lacunes et les interstitiels de silicium précipitent sous la forme de complexes. Cette transformation dépend de plusieurs paramètres dont les concentrations locales de ces différentes espèces, leurs diffusivités ainsi que des énergies de formation des différents complexes ainsi formés. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les concentrations des différents complexes hydrogénés qui se forment « dans les instants » qui suivent la fin d'une implantation d'hydrogène à température ambiante. Actuellement, aucune technique expérimentale ne permet de déterminer les concentrations de ces complexes. Les mesures optiques par spectroscopie Raman ou infra-rouge permettent seulement d'identifier leur présence, mais ne donnent pas leurs concentrations. Toutefois, les variations de ces signaux permettent de mettre en évidence les tendances, à l'augmentation ou à la diminution, de la concentration de ces complexes, par exemple au cours d'un recuit [Daix, 2009; Personnic, 2008].

Pour calculer les concentrations des différents complexes, nous proposons un modèle analytique décrivant la précipitation des défauts ponctuels sous la forme de complexes. Le principe de ce modèle est décrit dans la première partie du chapitre. Celui-ci n'est pas spécifique à l'implantation d'hydrogène et utilise les « probabilités de rencontre » entre défauts ponctuels à partir de leurs concentrations et leurs diffusivités respectives. La deuxième partie du chapitre est spécifique à l'implantation d'hydrogène dans le silicium. Elle détaille les différents complexes que nous avons considérés ainsi que leurs énergies de formations.

Chaque complexe génère une distorsion élémentaire du volume de la maille dans la matrice. Nous allons montrer que la dilatation moyenne de la maille du cristal implanté est une combinaison linéaire de ces différentes distorsions pondérées par les concentrations respectives de chacun des complexes. La dilatation moyenne du réseau donne naissance, par élasticité, à une déformation du paramètre de maille perpendiculaire à la surface du substrat. Si les valeurs des distorsions individuelles générées par chaque complexe ainsi que leurs concentrations respectives sont connues, alors cette déformation peut être calculée. Ces distorsions peuvent être obtenues via des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il suffit alors de déterminer les concentrations respectives des différents complexes pour calculer la déformation moyenne générée hors du plan du cristal. Nous calibrerons ainsi notre modèle en comparant mesures expérimentales de la déformation à celles issues de notre modèle. Nous discuterons enfin les résultats obtenus par le modèle calibré.

IV.2 Modèle de précipitation des défauts sous la forme de complexes A_nB_m

Soit un cristal enrichi en impuretés A et B, qui sont des défauts ponctuels mobiles dont les concentrations moyennes $\langle C_A \rangle$ et $\langle C_B \rangle$ sont connues. Ces défauts peuvent précipiter sous la forme de complexes stables A_nB_m à condition de trouver dans un proche voisinage n défauts A et m défauts B (où n et m sont des entiers positifs). La première étape consiste à définir les seuils de concentration locale de défauts A et de défauts B nécessaires à la formation d'un complexe dans un temps donné, en fonction de leurs diffusivités respectives. Lorsque les concentrations locales de A et de B sont suffisamment grandes, ces défauts peuvent s'assembler selon plusieurs configurations et former différents complexes. Il sera donc nécessaire, dans un second temps, de calculer les probabilités de former chacun des complexes.

IV.2.1 Concentration locale des complexes en fonction des concentrations locales de défauts

IV.2.1.1 Formation d'un complexe A_nB_m en fonction des concentrations locales en A et B

Pour commencer, nous considérons que les défauts A et B, en s'associant, ne peuvent créer que le complexe A_nB_m composé de n défauts A et m défauts B. Il existe alors un seuil de concentration locale $C_{(\text{seuil})}^{A_nB_m}$ au-delà duquel les concentrations locales de défauts A et B sont suffisantes pour former le complexe A_nB_m . Ce seuil traduit la possibilité de rencontre entre n défauts A et m défauts B se déplaçant librement dans le réseau pendant le temps t. La Figure IV-1 illustre les variations du seuil de concentration minimale de défauts B permettant de former le complexe A_nB_m en fonction de la concentration locale de défauts A.

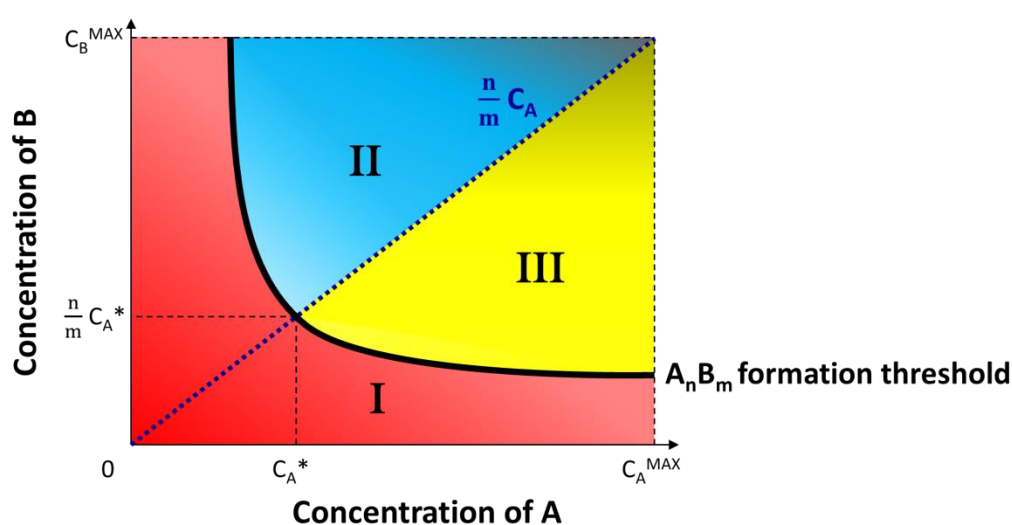


Figure IV-1 Seuil de formation du complexe A_nB_m en fonction des concentrations locales en défauts A et B.

Ce graphe comporte trois zones différentes correspondant à trois situations distinctes. Dans la première, noté I, les concentrations locales de A et de B sont insuffisantes pour former un complexe A_nB_m . Dans les deux autres zones, notées II et III, la formation de complexes A_nB_m a lieu.

Ces deux zones sont séparées par la droite d'équation $C_B = \frac{n}{m}C_A$. Sur celle-ci, le rapport entre les concentrations locales de défauts A et B permet la formation de complexes A_nB_m en conditions stœchiométriques (pas d'espèces en excès après la précipitation). Ainsi, pour ces couples de concentration locale en défauts A et B, il y a la formation d'une concentration de complexe A_nB_m de :

$$C_{A_nB_m} = \frac{C_B}{m} = \frac{C_A}{n} \quad \text{en conditions stœchiométriques.} \quad (IV.1)$$

Dans la région II, il y a un excès de défauts B, c'est donc l'espèce A qui limite la réaction. La concentration de complexes A_nB_m pouvant être formés est de :

$$C_{A_nB_m} = \frac{C_A}{n} \quad \text{dans une région avec un excès de B.} \quad (IV.2)$$

Inversement, dans la région III, il y a un excès de défauts A et c'est le défaut B qui limite la formation de complexes A_nB_m . La concentration locale de complexe A_nB_m formés est cette fois :

$$C_{A_nB_m} = \frac{C_B}{m} \quad \text{dans une région avec un excès de A.} \quad (IV.3)$$

IV.2.1.2 Calcul du seuil de formation d'un complexe

La formation de complexes A_nB_m est le résultat de rencontres successives entre les défauts A et B considérés ici comme des particules en mouvement. Dans un premier temps, nous calculerons le seuil de concentration locale de B en fonction de la concentration locale de A permettant la formation d'un complexe AB. Cette description sera ensuite généralisée à la formation d'un complexe A_nB_m .

IV.2.1.2.1 Formation d'un complexe AB

Soit le complexe stable AB, formé par la rencontre entre deux défauts mobiles A et B. En l'absence de gradients de concentration, la diffusion d'une espèce suit une trajectoire aléatoire et peut être approximée par une succession de segments droits de longueur λ . Cette distance correspond au libre parcours moyen d'un défaut A ou d'un défaut B se déplaçant avec une vitesse moyenne \overline{V}_A et \overline{V}_B pendant le temps t_{AB} :

$$\begin{cases} \lambda_A = \overline{V}_A t_{AB} \\ \lambda_B = \overline{V}_B t_{AB} \end{cases} \quad (IV.4)$$

Ces vitesses sont définies dans le référentiel (Oxyz) et t_{AB} décrit le temps moyen nécessaire à la rencontre entre A et B (Figure IV-2(a)).

Considérons dans un premier temps le cas où seul le défaut A est mobile. Le libre parcours moyen du défaut A permettant la rencontre avec B s'écrit alors simplement :

$$L = \overline{V}_A t_{AB} \quad (IV.5)$$

Une rencontre a lieu lorsque la distance entre les deux défauts atteint une valeur minimale d . Dans notre modèle, nous fixerons cette valeur à la longueur d'une liaison Si-Si : $d = \frac{a_{Si}\sqrt{3}}{4}$. Puisque la rencontre est l'événement final lors du mouvement du défaut A vers B, celui-ci n'a pas croisé d'autres défauts B sur l'ensemble de la distance qu'il a pu parcourir. Nous pouvons alors définir un cylindre de longueur égale au libre parcours moyen L et de rayon d . Dans le volume de ce cylindre, il existe un seul défaut B. La concentration locale de B peut donc s'écrire comme :

$$C_B = \frac{1}{\pi d^2 L} \quad \Leftrightarrow \quad L = \frac{1}{\pi d^2 C_B} \quad (IV.6)$$

Cette formule, en apparence simple, traduit le fait que lorsque la concentration locale de B augmente, le libre parcours moyen L du défaut A diminue. En combinant (IV.5) et (IV.6), nous pouvons écrire le seuil de concentration locale en défauts B nécessaire à la formation du complexe AB :

$$C_{B(seuil)}^{AB} = \frac{1}{\pi d^2 \overline{V}_A t_{AB}} \quad (IV.7)$$

Dans cette formule, la vitesse moyenne de A peut être exprimée via son coefficient de diffusion D_A à une température donnée. Ce qui permet de réécrire le seuil de concentration locale en B permettant la formation du complexe AB sous la forme :

$$\overline{V}_A = \sqrt{\frac{D_A}{t_{AB}}} \Rightarrow C_{B(seuil)}^{AB} = \frac{1}{\pi d^2 \sqrt{D_A t_{AB}}} \quad (IV.8)$$

Cette formule donne le seuil du minimum de concentration locale en B nécessaire à la formation du complexe AB lorsque B est immobile à partir des caractéristiques de la diffusion du défaut A. Dans le cas général, les deux espèces sont en mouvement et il est indispensable de tenir compte des mouvements simultanés de A et de B.

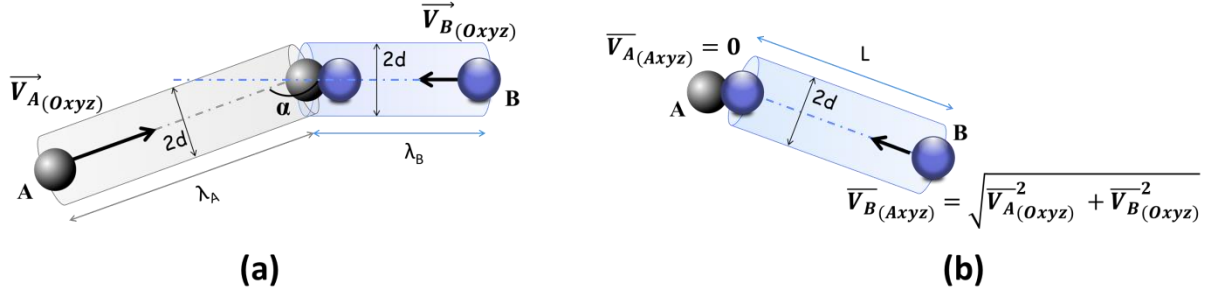


Figure IV-2 Déplacement de deux défauts A et B de vitesses moyennes \vec{V}_A et \vec{V}_B (a) dans le référentiel (Oxyz) (b) dans le référentiel mobile dont l'origine est le centre du défaut A. Les longueurs L , λ_A et λ_B décrivent les libres parcours moyens des défauts.

Considérons maintenant que A et B se déplacent simultanément. La vitesse relative à laquelle ces défauts se rapprochent l'un de l'autre peut être obtenue en se plaçant dans le référentiel mobile dont l'origine est le centre du défaut A. Dans ce référentiel, le défaut A est immobile puisqu'il se déplace en même temps que l'origine du repère (Figure IV-2(b)). La vitesse relative $\vec{V}_{B(Axyz)}$ du défaut B dans ce repère est égale à la différence des vitesses $\vec{V}_B - \vec{V}_A$ et vérifie :

$$\begin{aligned} \vec{V}_{B(Axyz)}^2 &= (\vec{V}_{B(Oxyz)} - \vec{V}_{A(Oxyz)})^2 = \vec{V}_{B(Oxyz)}^2 + \vec{V}_{A(Oxyz)}^2 - 2\vec{V}_{B(Oxyz)}\vec{V}_{A(Oxyz)} \cos \alpha \\ \vec{V}_{B(Axyz)}^2 &= \vec{V}_{A(Oxyz)}^2 + \vec{V}_{B(Oxyz)}^2 - 2\vec{V}_{A(Oxyz)}\vec{V}_{B(Oxyz)} \cos \alpha \end{aligned} \quad (IV.9)$$

La vitesse relative moyenne de B par rapport à A est obtenue par intégrant l'expression normalisée de (IV.9) pour α (angle entre $\vec{V}_{A(Oxyz)}$ et $\vec{V}_{B(Oxyz)}$) compris entre 0 et 2π :

$$\langle \vec{V}_{B(Axyz)} \rangle = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \vec{V}_{B(Axyz)}^2 d\alpha} = \sqrt{\vec{V}_{A(Oxyz)}^2 + \vec{V}_{B(Oxyz)}^2} \equiv \sqrt{\vec{V}_A^2 + \vec{V}_B^2} \quad (IV.10)$$

Cette relation est également utilisée dans la théorie cinétique des gaz pour décrire la vitesse relative moyenne des molécules dans un gaz. Ainsi, un défaut B se déplaçant dans le cristal avec une vitesse $\vec{V}_{B(Axyz)}$ rencontrera un défaut A au bout du temps t_A après avoir parcouru la distance moyenne L_A :

$$L_A = \langle \vec{V}_{B(Axyz)} \rangle t_A = \sqrt{\vec{V}_A^2 + \vec{V}_B^2} t_A \quad (IV.11)$$

Cette longueur est également celle du cylindre que le défaut A explore avant de trouver B. En associant (IV.6) et (IV.11), nous pouvons exprimer le temps t_A nécessaire au défaut A pour rencontrer le défaut B :

$$L_A = \frac{1}{\pi d^2 C_B} = \sqrt{\vec{V}_A^2 + \vec{V}_B^2} t_A \Rightarrow t_A = \frac{1}{\pi d^2 C_B \sqrt{\vec{V}_A^2 + \vec{V}_B^2}} \quad (IV.12)$$

De même, dans le référentiel mobile centré sur B, le temps t_B nécessaire pour qu'un défaut B mobile rencontre un défaut A s'écrit :

$$t_B = \frac{1}{\pi d^2 C_A \sqrt{\overline{V_A}^2 + \overline{V_B}^2}} \quad (\text{IV.13})$$

En combinant avec (IV.4), les libres parcours moyens de A et de B peuvent être exprimées par :

$$\lambda_A = \overline{V_A} \cdot t_A = \frac{\overline{V_A}}{\pi d^2 C_B \sqrt{\overline{V_A}^2 + \overline{V_B}^2}} \quad (\text{IV.14})$$

$$\lambda_B = \overline{V_B} \cdot t_B = \frac{\overline{V_B}}{\pi d^2 C_A \sqrt{\overline{V_A}^2 + \overline{V_B}^2}} \quad (\text{IV.15})$$

Par définition, une rencontre a lieu entre A et B lorsque A parcourt la distance λ_A et B la distance λ_B pendant le temps t_{AB} tel que :

$$t_{AB} = \frac{\lambda_A + \lambda_B}{(\overline{V_A} + \overline{V_B})} = \frac{1}{\pi d^2 \sqrt{\overline{V_A}^2 + \overline{V_B}^2} (\overline{V_A} + \overline{V_B})} \left(\frac{\overline{V_A}}{C_B} + \frac{\overline{V_B}}{C_A} \right) \quad (\text{IV.16})$$

De la même façon que dans l'expression (IV.8), t_{AB} peut s'exprimer en fonction des coefficients de diffusion de A et de B :

$$t_{AB} = \left(\frac{1}{\pi d^2 \sqrt{D_A + D_B} (\sqrt{D_A} + \sqrt{D_B})} \left(\frac{\sqrt{D_A}}{C_B} + \frac{\sqrt{D_B}}{C_A} \right) \right)^2 \quad (\text{IV.17})$$

En isolant C_B dans (IV.17), nous obtenons finalement l'expression du seuil de concentration locale en défauts B nécessaire à la formation du complexe AB au bout du temps t_{AB} et en fonction de la concentration locale en A :

$$C_{B(seuil)}^{AB}(C_A) = \frac{\frac{\sqrt{D_A}}{\sqrt{D_A + D_B}}}{\pi d^2 \sqrt{t_{AB}} (\sqrt{D_A} + \sqrt{D_B}) - \frac{\sqrt{D_B}}{\sqrt{D_A + D_B}} \frac{1}{C_A}} \quad (\text{IV.18})$$

IV.2.1.2.2 Formation d'un complexe A_nB_m

Pour décrire la formation d'un complexe A_nB_m , nous utilisons la même approche. Nous considérerons que tous les complexes deviennent immobiles une fois formés. Ainsi, le temps nécessaire à la formation d'un complexe A_nB est égal à la somme du temps t_{AB} (IV.16), nécessaire à la formation du complexe AB, et du temps qu'il faut à (n-1) défauts A pour rencontrer le complexe immobile AB (IV.7). Ce concept peut ensuite être généralisé à la formation d'un complexe A_nB_m . Il faut alors ajouter à t_{AB} , les temps qui permettent à (n-1) défauts A et à (m-1) défauts B de trouver le complexe immobile AB. Ce temps total s'écrit :

$$t_{AB}^{AnBm} = \frac{1}{\pi d^2} \left(\frac{1}{\sqrt{\bar{V}_A^2 + \bar{V}_B^2} (\bar{V}_A + \bar{V}_B)} \left(\frac{\bar{V}_A}{C_B} + \frac{\bar{V}_B}{C_A} \right) + \frac{1}{\bar{V}_A} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{C_A^i} + \frac{1}{\bar{V}_B} \sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{C_B^i} \right) \quad (IV.19)$$

Les concentrations C_A^i et C_B^i tiennent compte de la diminution progressive des concentrations locales en A et en B au fur et à mesure de la croissance du complexe. Après la i -ème réaction, les concentrations de A et de B deviennent en effet :

$$C_A^i = C_A \left(1 - \frac{i}{n} \right) \quad (IV.20)$$

$$C_B^i = C_B \left(1 - \frac{i}{m} \right) \quad (IV.21)$$

Cette description suppose de commencer par former le complexe AB avant d'y ajouter (n-1) défauts A et (m-1) défauts B. Cependant, il est possible que la formation d'un complexe A_nB_m se fasse à partir d'un germe AA ou BB. Le temps t_{AA}^{AnBm} nécessaire à la formation du complexe A_nB_m à partir du complexe AA s'écrit :

$$t_{AA}^{AnBm} = \frac{1}{\pi d^2} \left(\frac{1}{\bar{V}_A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_A} \right) + \frac{1}{\bar{V}_A} \sum_{i=2}^{n-1} \frac{1}{C_A^i} + \frac{1}{\bar{V}_B} \sum_{i=0}^{m-1} \frac{1}{C_B^i} \right) \quad (IV.22)$$

De même, le temps t_{BB}^{AnBm} nécessaire à la formation du complexe A_nB_m à partir du complexe BB s'écrit :

$$t_{BB}^{AnBm} = \frac{1}{\pi d^2} \left(\frac{1}{\bar{V}_B \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_B} \right) + \frac{1}{\bar{V}_A} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{C_A^i} + \frac{1}{\bar{V}_B} \sum_{i=2}^{m-1} \frac{1}{C_B^i} \right) \quad (IV.23)$$

Ne sachant si le système forme le complexe A_nB_m via le nucleus AA, BB ou AB, nous avons défini un temps moyen t permettant la formation du complexe A_nB_m à partir de l'un de ces trois nuclei :

$$t = \frac{\delta_{AB} t_{AB}^{AnBm} + \delta_{AA} t_{AA}^{AnBm} + \delta_{BB} t_{BB}^{AnBm}}{\delta_{AB} + \delta_{AA} + \delta_{BB}} \quad (IV.24)$$

Dans cette expression, les coefficients δ_{AB} , δ_{AA} et δ_{BB} prennent les valeurs 0 ou 1 selon la nature du complexe formé. Ces coefficients permettent en effet d'écarter les cas particuliers. Former AB_m ne

nécessite pas de former de complexe AA et dans ce cas δ_{AA} doit prendre la valeur zéro. De même, former des complexes A_n ou B_m ne nécessite pas de former un complexe AB. De façon générale, ces coefficients sont donc toujours égaux à 1 à l'exception des cas suivants :

$$\begin{cases} \delta_{AB} = 0 & \text{si } m \text{ ou } n \text{ est nul} \\ \delta_{AA} = 0 & \text{si } n < 2 \\ \delta_{BB} = 0 & \text{si } m < 2 \end{cases} \quad (\text{IV.25})$$

En incorporant (IV.19), (IV.22) et (IV.23) dans l'expression (IV.24), puis en isolant C_B , nous obtenons finalement l'expression du seuil de concentration de B nécessaire à la formation d'un complexe A_nB_m en fonction de la concentration locale de A :

$$C_{B(\text{seuil})}^{A_nB_m}(C_A) = \frac{C_A \sqrt{D_A}}{\sqrt{D_B}} \left(\frac{\delta_{AB} \left(D_{AB} + \sum_{i=1}^{m-1} \frac{m}{m-i} \right) + \delta_{AA} \sum_{i=0}^{m-1} \frac{m}{m-i} + \delta_{BB} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \sum_{i=2}^{m-1} \frac{m}{m-i} \right)}{C_A \sqrt{D_A} \pi d^2 (\delta_{AB} + \delta_{AA} + \delta_{BB}) \sqrt{t} - \left(\delta_{AB} \left(D_{AB} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{n}{n-i} \right) + \delta_{AA} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \sum_{i=2}^{n-1} \frac{n}{n-i} \right) + \delta_{BB} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{n}{n-i} \right)} \right) \quad (\text{IV.26})$$

Où D_{AB} est une constante qui permet de simplifier la notation :

$$D_{AB} = \frac{1}{(1 + \sqrt{D_B/D_A}) \sqrt{D_A/D_B} + 1} \quad (\text{IV.27})$$

IV.2.1.3 Formation de plusieurs complexes stables

Sachant décrire la formation d'un seul complexe A_nB_m à partir de n défauts A et m défauts B, il faut maintenant permettre la formation de plusieurs complexes. Si deux complexes A_nB_m et $A_{n-1}B_{m-1}$ peuvent être formés à partir de A et de B, alors le second complexe ($A_{n-1}B_{m-1}$) peut être formé sur une gamme de concentration locale en A ou B plus grande puisqu'il contient un nombre de défaut plus restreint. Cela se traduit par le fait que le seuil de concentration locale de B (ou de A) nécessaire à la formation du complexe $A_{n-1}B_{m-1}$ est inférieur à celui du complexe A_nB_m (Figure IV-3).

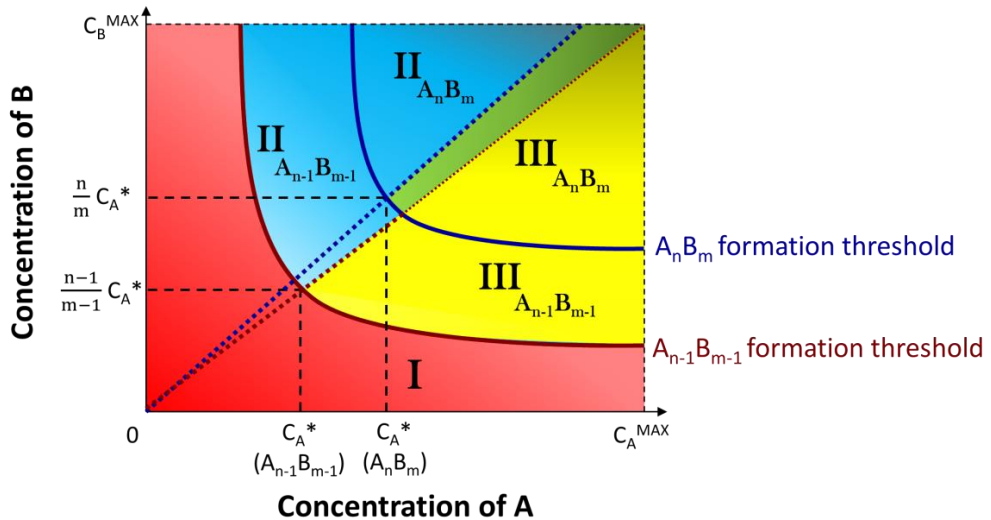


Figure IV-3 Seuils de concentration permettant la formation de deux complexes stables $A_{n-1}B_{m-1}$ et A_nB_m en fonction des concentrations locales d'impuretés A.

Comme précédemment (IV.2.1.1), aucun complexe ne peut être formé pour des couples de concentration compris dans la zone I. Dans les zones II et III (en bleu, en jaune et en vert), les concentrations locales de A et de B sont suffisantes pour former des complexes A_nB_m . De plus, si les concentrations de A et de B sont grandes, c'est-à-dire supérieures aux seuils de concentrations permettant la formation de A_nB_m , alors les complexes A_nB_m et/ou les complexes $A_{n-1}B_{m-1}$ peuvent être formés. Le problème est donc de déterminer en quelles proportions se forment les complexes lorsque le système a à sa disposition suffisamment de A et de B pour en former plusieurs types. Pour calculer ces proportions, nous avons utilisé une approche statistique.

Lorsqu'un complexe A_nB_m se forme, l'énergie totale du système comprenant initialement des défauts A et B libres varie d'une énergie $E_f^{A_nB_m}$. Pour pouvoir comparer les énergies de formation de complexes qui ne contiennent pas le même nombre de défauts, nous avons défini une énergie normalisée :

$$\Delta E^{A_nB_m} = \frac{E_f^{A_nB_m}}{n + m} \quad (\text{IV.28})$$

Ainsi, la valeur $\Delta E^{A_nB_m}$ est caractéristique de l'énergie « individuelle » moyenne qu'un défaut A (ou B) gagne ou perd lorsqu'il est sous l'état de constituant du complexe A_nB_m . Cette valeur peut être comparée avec l'énergie individuelle $\Delta E^{A_{n-1}B_{m-1}}$ qu'aurait ce même défaut A (ou B) s'il se trouvait sous l'état de constituant du complexe $A_{(n-1)}B_{(m-1)}$. Cette description suppose que les deux défauts A et B sont indiscernables une fois sous l'état de constituant d'un complexe et que chacun d'eux gagne une énergie moyenne identique. Les différents complexes sont alors représentés comme un ensemble d'états d'énergie $\Delta E^{A_iB_j}$ auxquels les défauts A (ou B) peuvent accéder. L'ensemble de ces états accessibles, noté \aleph , est composé des couples de valeurs $\{i, j\}$ correspondant à un complexe A_iB_j stable ($E_f^{A_iB_j} < 0$).

Lorsque seuls les complexes A_nB_m et $A_{(n-1)}B_{(m-1)}$ sont stables, cet ensemble se résume à deux états :

$$\aleph = \{ \{n, m\} ; \{n - 1, m - 1\} \} \quad (\text{IV.29})$$

La probabilité de former un complexe A_nB_m est alors égale à la probabilité de trouver le système dans cet état. Cette probabilité est exprimée dans un ensemble canonique par :

$$P^{A_nB_m}(C_A, C_B) = \frac{e^{\frac{-\Delta E^{A_nB_m}}{kT}}}{Z} \quad \text{avec } Z = \sum_{\aleph} \xi_{i,j}(C_A, C_B) e^{\frac{-(\Delta E^{A_iB_j})}{kT}} \quad (\text{IV.30})$$

où Z est la fonction de partition canonique [Landau & Lifshitz, 1980], T la température à laquelle a lieu la réaction et k la constante de Boltzmann. Les coefficients $\xi_{i,j}(C_A, C_B)$ sont utilisés pour déterminer si le couple de concentrations locales C_A et C_B est au-delà des seuils de concentration de A et de B permettant de former le complexe $A_i B_j$. Ce coefficient est égal à 1 lorsque les concentrations de A ou de B sont supérieures à ces seuils et nul autrement :

$$\begin{cases} \xi_{n,m}(C_A, C_B) = 1 & \text{si } C_A \geq C_{A(seuil)}^{A_n B_m} \text{ et } C_B \geq C_{B(seuil)}^{A_n B_m} \\ \xi_{n,m}(C_A, C_B) = 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{IV.31})$$

$$\begin{cases} \xi_{n-1,m-1}(C_A, C_B) = 1 & \text{si } C_A \geq C_{A(seuil)}^{A_{n-1} B_{m-1}} \text{ et } C_B \geq C_{B(seuil)}^{A_{n-1} B_{m-1}} \\ \xi_{n-1,m-1}(C_A, C_B) = 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{IV.32})$$

La probabilité de former le complexe $A_n B_m$ est donc directement reliée à la différence entre l'énergie ($\Delta E^{A_n B_m}$) du défaut A (ou B) dans le complexe $A_n B_m$ et l'énergie ($\Delta E^{A_{n-1} B_{m-1}}$) du défaut A (ou B) dans le complexe $A_{n-1} B_{m-1}$:

$$P^{A_n B_m}(C_A, C_B) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E^{A_n B_m} - \Delta E^{A_{n-1} B_{m-1}}}{kT}}} \quad (\text{IV.33})$$

$$\text{avec } \begin{cases} C_A \geq C_{A(seuil)}^{A_n B_m} & \text{et } C_B \geq C_{B(seuil)}^{A_n B_m} \\ C_A \geq C_{A(seuil)}^{A_{n-1} B_{m-1}} & \text{et } C_B \geq C_{B(seuil)}^{A_{n-1} B_{m-1}} \end{cases}$$

Notons également que, par définition, la somme des probabilités de former chaque complexe de l'ensemble \aleph est égale à 1 :

$$\sum_{\aleph} P^{A_i B_j}(C_A, C_B) = 1 \quad (\text{IV.34})$$

$$\Leftrightarrow P^{A_n B_m}(C_A, C_B) + P^{A_{n-1} B_{m-1}}(C_A, C_B) = 1$$

Dans le cas général, où de multiples complexes stables (qui composent l'ensemble \aleph) peuvent être formés, la probabilité que le défaut A (ou B) se retrouve dans le complexe $A_n B_m$ et non pas dans un autre des complexes stables de l'ensemble \aleph s'écrit :

$$P^{A_n B_m}(C_A, C_B) = \frac{e^{\frac{-\Delta E^{A_n B_m}}{kT}}}{Z} \quad \text{avec } Z = \sum_{\aleph} \xi_{i,j}(C_A, C_B) e^{\frac{-(\Delta E^{A_i B_j})}{kT}} \quad (\text{IV.35})$$

La probabilité de former le complexe A_nB_m dépend donc de l'ensemble des différences entre l'énergie ($\Delta E^{A_nB_m}$) qu'aurait le défaut A sous la forme du complexe A_nB_m et l'énergie qu'il aurait sous la forme d'un autre complexe accessible ($\Delta E^{A_iB_j}$) :

$$P^{A_nB_m}(C_A, C_B) = \frac{1}{1 + \sum_{\mathfrak{K}^*} \xi_{i,j}(C_A, C_B) e^{\frac{\Delta E^{A_nB_m} - \Delta E^{A_iB_j}}{kT}}} \quad (\text{IV.36})$$

La sommation au dénominateur se fait sur l'ensemble \mathfrak{K}^* correspondant à l'ensemble \mathfrak{K} sans le couple $\{n,m\}$.

Pour finir, la concentration locale de complexes A_nB_m formés parmi l'ensemble des complexes accessibles (\mathfrak{K}) en fonction des concentrations locales C_A et C_B , est égale à la concentration maximale de complexes A_nB_m pouvant être formés (IV.2.1.1) multipliée par la probabilité $P^{A_nB_m}(C_A, C_B)$:

$$\begin{cases} C_{A_nB_m} = \frac{C_B}{m} P^{A_nB_m}(C_A, C_B) & \text{dans une région avec un excès de A} \\ C_{A_nB_m} = \frac{C_A}{n} P^{A_nB_m}(C_A, C_B) & \text{dans une région avec un excès de B} \end{cases} \quad (\text{IV.37})$$

Ces valeurs ne doivent pas être confondues avec les valeurs des seuils de concentration locale en A ($C_{A(seuil)}^{A_nB_m}$) ou en B ($C_{B(seuil)}^{A_nB_m}$) permettant la formation du complexe A_nB_m et dont les notations sont proches (IV.26).

Dans cette première partie, nous avons décrit un modèle entièrement inédit permettant de décrire la formation de complexes A_nB_m à partir des concentrations locales en défauts A et B. Ce modèle nécessite de connaître les énergies de formation de chacun des complexes stables ($E_f^{A_nB_m}$), les coefficients de diffusion D_A et D_B des défauts A et B ainsi que leurs concentrations locales (C_A et C_B).

IV.2.2 Concentrations locales et concentration moyenne

La concentration moyenne de défauts mesurée dans un solide correspond au nombre moyen de défauts présents dans le volume sondé. En réalité, la répartition de défauts « dilués » dans un volume est aléatoire. Il existe localement des zones où la concentration est moindre et d'autres où elle est plus élevée. Cette concentration locale peut être définie par la distance minimale qui sépare deux défauts voisins. C'est cette notion que nous avons utilisée jusqu'à présent. Le but de ce paragraphe est d'obtenir la densité de probabilité $f_C(C)$ qui décrit les fluctuations de la concentration locale en fonction de la concentration moyenne, et telle que :

$$\langle C \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{C^{MAX}} C f_C(C) dC \quad (\text{IV.38})$$

Pour cela, nous allons nous servir de la probabilité $f_V(R)dR$ de trouver le premier voisin d'un défaut de rayon r_0 à une distance comprise entre R et $R+dR$, où R est la distance entre le centre du défaut et celui de son plus proche voisin. Cette densité de probabilité, introduite par Hertz et Chandrasekhar [Hertz, 1909 ; Chandrasekhar, 1943] puis affinée par Bansall & Ardell [Bansal & Ardell, 1972], s'écrit :

$$f_V(R) = 4\pi \langle C \rangle \exp\left(\frac{4}{3}\pi 8r_0^3 \langle C \rangle\right) R^2 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi R^3 \langle C \rangle\right) \quad (\text{IV.39})$$

Elle est définie entre $2r_0$ et l'infini, et suppose que les défauts considérés sont indéformables, impénétrables et que leur fraction volumique est faible. La probabilité de trouver un plus proche voisin dans cet intervalle est donc égale à 1 :

$$\int_{2r_0}^{\infty} f_V(R) dR = 1 \quad (\text{IV.40})$$

IV.2.2.1 Fluctuations de la concentration locale dans une sphère de rayon R

Pour illustrer la différence entre concentrations locales et concentration moyenne, imaginons que les défauts soient répartis dans le volume comme dans la Figure IV-4.

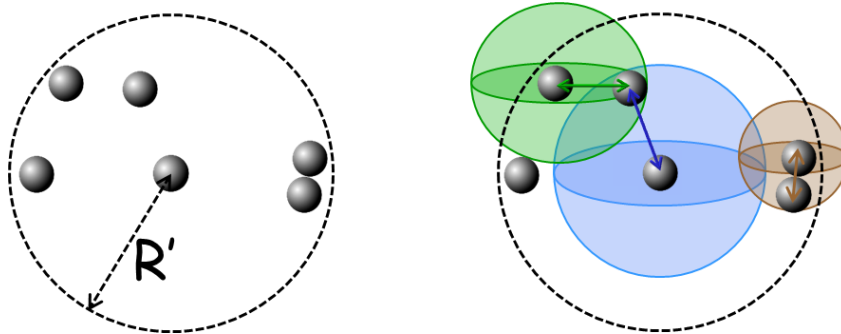


Figure IV-4 Fluctuations de la concentration locale en défauts pour une concentration moyenne fixée.

En se plaçant sur le défaut central, nous pouvons définir une sphère qui englobe tous les défauts. Cette sphère peut être utilisée pour calculer la concentration moyenne des défauts :

$$\langle C \rangle = \frac{6}{V_{Total}} \quad \text{avec } V_{Total} = \frac{4}{3}\pi R'^3 \quad (\text{IV.41})$$

Cette concentration moyenne a du sens à l'échelle macroscopique. Mais à l'échelle atomique, si nous considérons par exemple les sphères verte ou marron, la concentration peut localement être plus élevée que cette valeur moyenne. À l'inverse, la concentration locale dans la sphère bleue est plus faible que la concentration moyenne. Ces fluctuations résultent du fait que la plupart des défauts sont distribués en périphérie du volume total considéré.

Une concentration locale en défauts se définit comme le nombre moyen de défauts présents à l'intérieur d'un volume local V :

$$C = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\langle N \rangle}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (\text{IV.42})$$

Une concentration locale peut donc être exprimée comme le nombre moyen de défauts contenus dans une sphère de rayon R , centrée sur un défaut particulier. Par conséquent, la distribution de la concentration locale et la distribution des sphères de rayons R contenant exactement $\langle N \rangle$ défauts sont liées. Exprimons le nombre moyen de défauts dans cette sphère en utilisant la distribution $f_V(R)$. Si le nombre N de défauts présents dans le volume d'une sphère de rayon R où la concentration moyenne $\langle C \rangle$ est de :

$$N = \frac{4}{3}\pi R^3 \langle C \rangle \quad (\text{IV.43})$$

alors sa valeur moyenne peut être calculée comme :

$$\langle N \rangle = \int_{2r_0}^{\infty} N f_V(R) dR = \int_{2r_0}^{\infty} \frac{4}{3}\pi R^3 \langle C \rangle f_V(R) dR \quad (\text{IV.44})$$

En insérant cette expression dans la formule de la concentration locale (IV.42) et en intégrant le numérateur, nous obtenons une relation entre la concentration locale, la distance R et la concentration moyenne :

$$\begin{aligned} C &= \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\int_{2r_0}^{\infty} \frac{4}{3}\pi R^3 \langle C \rangle f_V(R) dR}{V} \\ \Leftrightarrow C &= \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \left(1 + \frac{4}{3}\pi 8r_0^3 \langle C \rangle \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.45})$$

IV.2.2.2 Densité de probabilité d'une concentration locale

Définissons maintenant la densité de probabilité $f_C(C)$ qui décrit la probabilité $f_C(C)dC$ que la concentration locale ait une valeur comprise entre C et $C + dC$. Cette densité de probabilité, définie entre 0 et la concentration locale maximale C^{MAX} , permet de calculer la concentration moyenne $\langle C \rangle$ comme :

$$\langle C \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{C^{\text{MAX}}} C f_C(C) dC \quad (\text{IV.46})$$

Pour identifier cette probabilité $f_c(C)dC$, exprimons la concentration moyenne $\langle C \rangle$ à partir d'une autre définition. Partant de la relation (IV.40), nous pouvons écrire :

$$\int_{2r_0}^{\infty} f_V(R) dR = 1 \Leftrightarrow \langle C \rangle = \int_{2r_0}^{\infty} \langle C \rangle f_V(R) dR \quad (\text{IV.47})$$

En utilisant (IV.45), cette expression devient :

$$\langle C \rangle = \int_{2r_0}^{\infty} \left(\frac{4\pi R^3 C - 3}{4\pi 8r_0^3} \right) f_V(R) dR \quad (\text{IV.48})$$

En remplaçant $f_V(R)$ par son expression (IV.39), puis en effectuant un changement de variable pour exprimer R en fonction de C (IV.45) et après quelques réarrangements, nous obtenons :

$$\langle C \rangle = \int_{\frac{1}{8\frac{4}{3}r_0^3} + \langle C \rangle}^{\frac{1}{8\frac{4}{3}r_0^3} + \langle C \rangle} C \left\{ \frac{\langle C \rangle^2}{C^3} \left(1 + 8\frac{4}{3}\pi r_0^3 \langle C \rangle \right) \exp^{\frac{\langle C \rangle}{C} \left(8\frac{4}{3}\pi r_0^3 [C - \langle C \rangle] - 1 \right)} \right\} dC \quad (\text{IV.49})$$

En identifiant cette expression avec la définition (IV.46), nous obtenons l'expression de la probabilité $f_c(C)dC$:

$$f_c(C)dC = \frac{\langle C \rangle^2}{C^3} \left(1 + 8\frac{4}{3}\pi r_0^3 \langle C \rangle \right) \exp^{\frac{\langle C \rangle}{C} \left(8\frac{4}{3}\pi r_0^3 [C - \langle C \rangle] - 1 \right)} dC \quad (\text{IV.50})$$

De plus, l'identification des bornes d'intégration amène à $C^{MAX} = \frac{1}{8\frac{4}{3}r_0^3} + \langle C \rangle$ et permet de vérifier que la densité de probabilité est normalisée entre 0 et la valeur maximale, c'est-à-dire que :

$$\int_0^{C^{MAX}} f_c(C) dC = 1 \quad \text{avec} \quad C^{MAX} = \frac{1}{8\frac{4}{3}r_0^3} + \langle C \rangle \quad (\text{IV.51})$$

Nous avons donc identifié avec succès la densité de probabilité $f_c(C)$ permettant de calculer la probabilité $f_c(C)dC$ d'obtenir une concentration locale donnée dans un volume du cristal où la concentration moyenne est fixée.

Pour illustrer cette densité de probabilité, nous avons tracé dans la Figure IV-5 les valeurs de $f_c(C)$ pour des concentrations moyennes $\langle C \rangle$ de 1nm^{-3} , 2nm^{-3} et 3nm^{-3} . Dans cet exemple, nous avons utilisé un défaut de rayon $r_0 = \frac{a_{\text{Si}}\sqrt{3}}{8}$, c'est-à-dire la moitié d'une liaison Si-Si.

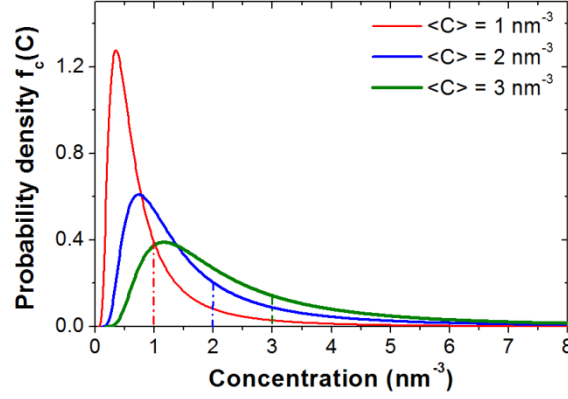


Figure IV-5 Densités de probabilité décrivant les concentrations locales de défauts pour plusieurs concentrations moyennes 1nm^{-3} , 2nm^{-3} et 3nm^{-3} . Le rayon du défaut est pris égal à $\frac{a_{\text{Si}}\sqrt{3}}{8}$.

Cette figure montre comment sont réparties les probabilités d'obtenir une concentration locale particulière pour une concentration moyenne donnée. Plus les concentrations moyennes augmentent, plus la palette de concentrations locales accessibles se diversifie, et plus des concentrations locales élevées peuvent apparaître.

En utilisant la densité de probabilité $f_c(C)$, nous pouvons exprimer la concentration moyenne d'un complexe A_nB_m en fonction des concentrations moyennes de défauts $\langle C_A \rangle$ et $\langle C_B \rangle$.

IV.2.2.3 Concentration moyenne d'un complexe A_nB_m

En utilisant la définition (IV.46), la concentration moyenne de complexes A_nB_m peut donc s'écrire en fonction de la concentration locale de complexes A_nB_m et des densités de probabilité $f_{C_A}(C_A)$ et $f_{C_B}(C_B)$:

$$\langle C_{A_nB_m} \rangle = \int_0^{C_A^{\text{MAX}}} \int_0^{C_B^{\text{MAX}}} C^{A_nB_m} f_{C_A}(C_A) f_{C_B}(C_B) dC_A dC_B \quad (\text{IV.52})$$

Dans un cristal où les concentrations moyennes sont fixées à $\langle C_A \rangle$ et $\langle C_B \rangle$, les densités de probabilités $f_{C_A}(C_A)$ et $f_{C_B}(C_B)$ permettent de décrire les probabilités $f_{C_B}(C_B)dC_B$ d'obtenir la concentration locale égale à C_A et C_B respectivement. Par conséquent, le produit des probabilités $f_{C_A}(C_A)f_{C_B}(C_B)dC_A dC_B$ décrit lui la probabilité d'avoir dans le même volume les concentrations locales égales à C_A et à C_B . La Figure IV-6 montre les variations du produit $f_{C_A}(C_A)f_{C_B}(C_B)$ pour un couple de concentrations moyennes $\langle C_A \rangle$ et $\langle C_B \rangle$ tel que $\langle C_B \rangle = 3\langle C_A \rangle$. Plus la couleur d'un point est sombre, plus le couple de concentrations locales (C_A, C_B) est probable. Ce graphe est une généralisation à deux défauts A et B de la Figure IV-5 sur lequel est tracé le seuil de formation du complexe A_nB_m .

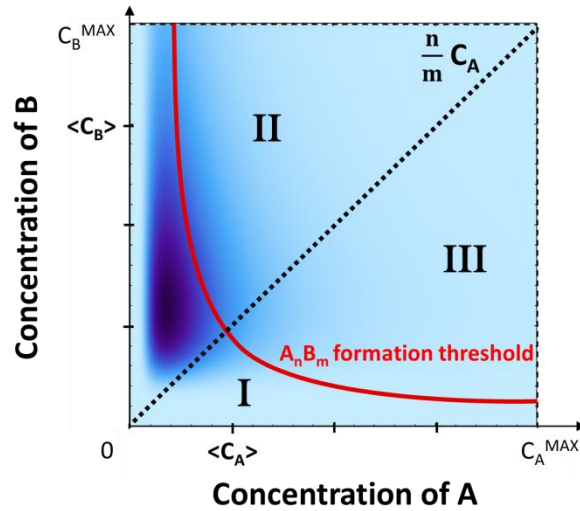


Figure IV-6 Produit des densités de probabilité $f_{C_A}(C_A)f_{C_B}(C_B)$ pour un couple de concentrations moyennes $\langle C_A \rangle$ et $\langle C_B \rangle$. Chaque point du graphe correspond à un couple de valeur (C_A, C_B) . La probabilité de couple de concentration est d'autant plus grande que sa couleur est sombre.

En incorporant l'expression de la concentration locale (IV.37) dans l'équation (IV.52), nous obtenons l'expression finale de la concentration moyenne des complexes A_nB_m formés lors de l'agrégation de défauts A et B :

$$\begin{aligned}
 \langle C_{A_nB_m} \rangle = & \int_{\frac{n}{m}C_A^*}^{C_B^{MAX} \min(\frac{m}{n}C_B; C_A^{MAX})} \int_{C_A^{(seuil)}(C_B)} \frac{C_A}{n} P^{A_nB_m}(C_A, C_B) f_{C_A}(C_A) f_{C_B}(C_B) dC_A dC_B \\
 & + \int_{C_A^*}^{C_A^{MAX} \min(\frac{n}{m}C_A; C_B^{MAX})} \int_{C_B^{(seuil)}(C_A)} \frac{C_B}{m} P^{A_nB_m}(C_A, C_B) f_{C_A}(C_A) f_{C_B}(C_B) dC_A dC_B
 \end{aligned} \tag{IV.53}$$

Le premier terme peut être calculé par intégration sur la région II de $\frac{C_A}{n} P^{A_nB_m}(C_A, C_B)$ où chaque point est « pondéré » par la probabilité $f_{C_A}(C_A)f_{C_B}(C_B)dC_A dC_B$ d'obtenir le couple de concentrations (C_A, C_B) . Le second terme se calcule par intégration sur la région III de $\frac{C_B}{m} P^{A_nB_m}(C_A, C_B)$ où chaque point est pondéré par la probabilité $f_{C_A}(C_A)f_{C_B}(C_B)dC_A dC_B$.

Pour résumer, nous avons présenté un modèle d'agrégation qui décrit la formation de complexes A_nB_m à la suite de rencontres entre des défauts mobiles A et B. Dans cette description, la formation d'un complexe A_nB_m n'est possible que lorsque les concentrations locales en défauts A et B sont supérieures aux valeurs des seuils de concentration en défauts A et B permettant la formation de ce complexe. Ces seuils dépendent des coefficients de diffusion des défauts A et B (D_A et D_B) et du temps t nécessaire à la précipitation. Lorsque les concentrations sont suffisantes, la probabilité de former le complexe A_nB_m s'exprime comme le produit de deux probabilités. La première est la

probabilité $f_{C_A}(C_A)f_{C_B}(C_B)dC_AdC_B$ d'obtenir le couple de concentration locale (C_A, C_B) pour des concentrations moyennes $\langle C_A \rangle$ et $\langle C_B \rangle$ données. La seconde est la probabilité de former le complexe A_nB_m lorsque plusieurs complexes peuvent être formés, et dépend donc des différences entre les énergies normalisées des différents complexes pouvant être formés.

IV.3 Application à la formation de complexes hydrogénés

Dans le cas d'une implantation d'hydrogène à température ambiante, les défauts qui peuvent s'associer sont les lacunes (V), les interstitiels (I) et l'hydrogène (H). Il faut donc étendre notre modèle de deux défauts (A,B) à trois défauts (I,V,H) initiaux. Il sera alors possible de former des complexes multi-lacunaires (V_n), multi-interstitiels (I_n), à base d'hydrogène (H_m), mais aussi des complexes V_nH_m et I_nH_m . Une dernière réaction à considérer est la rencontre d'un interstitiel avec une lacune (I+V) conduisant à l'annihilation de ces deux défauts.

Les spectroscopies Raman [Daix, 2009] et infra-rouge [Personnic, 2008] ont permis d'identifier une dizaine de complexes hydrogénés. Ces complexes peuvent être regroupés en trois familles selon les défauts qui les composent comme présenté dans le Tableau IV-1.

Hydrogène	Complexes lacunaires	Complexes Interstitiels
H_{BC}, H_2	VH, VH_2, VH_3, VH_4 $V_2, V_2H, V_2H_2, V_2H_6$	IH_2, I_2

Tableau IV-1 Différents complexes stables considérés.

IV.3.1 Caractéristiques des complexes considérés

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer les énergies de formation de ces complexes ainsi que les dilatations volumiques qu'ils engendrent dans le silicium. Ces valeurs ont été obtenues par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par Pascal Pochet chercheur au CEA/INAC à Grenoble. Il s'agit de calculer l'énergie totale ainsi que la position des atomes d'un système fictif qui contient un complexe à partir de la résolution numérique des équations de Kohn-Scham. Ces calculs ont été implémentés avec le code BigDFT dans l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) en utilisant la forme proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof [Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996]. Les électrons de cœur sont traités avec le pseudo-potential défini par Hartwigsen, Goedecker et Hutter [Hartwigsen, Goedecker, & Hutter, 1998]. Le système comprenant un complexe est composé d'une cellule cubique de 216 atomes (6x6x6). Les conditions aux limites sont définies de façon périodique (PBC). Pour vérifier la stabilité des résultats, certains des complexes ont également été testés dans des cellules contenant le double d'atomes.

IV.3.1.1 Énergies de formation des complexes

La formation d'un complexe hydrogéné A_nH_m (avec $A=I$ ou $A=V$) est le résultat de la rencontre entre des lacunes (ou des interstitiels) avec des atomes d'hydrogène. L'énergie de formation d'un

complexe A_nH_m ($E_f^{A_nH_m}$) est la différence entre l'énergie totale (E_{Totale}) de la cellule contenant le complexe et la somme des potentiels chimiques des défauts isolés :

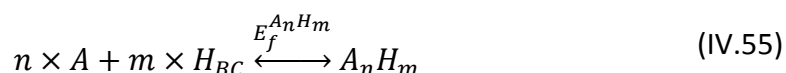
$$E_f^{A_nH_m}(eV) = E_{\text{Totale}}^{A_nH_m} - (n \times \mu^A) - (m \times \mu^H) \quad (\text{IV.54})$$

Pour les lacunes et les interstitiels, le potentiel chimique (μ^A), est défini comme la différence entre l'énergie de la cellule représentant le cristal parfait et l'énergie de cette cellule selon qu'un atome y est ajouté (I) ou retiré (V) (Tableau IV-2). Pour l'hydrogène, le potentiel chimique (μ^H) est défini par rapport à l'hydrogène en position bond-center (H_{BC}) [Van de Walle, Denteneer, Bar-Yam, & Pantelides, 1989].

Défaut ponctuel	μ (eV)
I	$\mu^I = +3.19$
V	$\mu^V = +3.43$
H	μ^H

Tableau IV-2 Potentiels chimiques des défauts ponctuels calculés par DFT [P. Pochet].

Ces valeurs sont comparables aux potentiels chimiques rapportés dans la littérature [Pichler, 2004]. Puisque les défauts ponctuels sont générés dans le cristal par l'implantation, il n'y a pas de coût initial à leur formation. Ainsi, la réaction de formation d'un complexe A_nH_m lorsque n défauts A et m défauts H sont disponibles s'écrit :



Les énergies de formation ($E_f^{A_nH_m}$) des différents complexes considérés sont tabulées dans la première colonne du Tableau IV-3. Les énergies normalisées associées sont classées par ordre décroissant dans la seconde colonne du tableau. Ces énergies déterminent les proportions dans lesquels pourront être formés chacun des complexes hydrogénés comme établi au paragraphe IV.2.1.3.

Pour fixer les idées, à la température ambiante, si seuls deux complexes peuvent être formés, et si la différence entre les énergies normalisées de ces deux complexes est supérieure à 0.12eV, alors la probabilité d'obtenir le complexe le plus stable, c'est-à-dire d'énergie la plus élevée (en amplitude), est de plus de 99%.

Complexes	$E_f^{AnBm} \text{ (eV)}$	$\Delta E^{AnBm} = \frac{E_f^{AnBm}}{n+m} \text{ (eV)}$
I_2	-0.32	-0.16
H_2	-0.84	-0.42
V_2	-1.83	-0.92
VH	-1.95	-0.98
IH_2	-2.94	-0.98
V_2H	-3.73	-1.24
VH_2	-4.02	-1.34
VH_3	-5.93	-1.48
V_2H_2	-5.95	-1.49
VH_4	-8.04	-1.61
V_2H_6	-14.14	-1.77
I + V	-6.62	-3.31

Tableau IV-3 Énergies de formation et énergies normalisées des complexes lorsque les défauts ponctuels qui les composent sont disponibles [P. Pochet].

Comme attendu, la recombinaison entre une lacune et un interstitiel est de loin la réaction la plus probable. Dans une moindre mesure, les complexes VH_4 et V_2H_6 permettent également un gain énergétique important. En revanche, les complexes I_2 , V_2 et H_2 permettent un gain d'énergie relativement faible. Ces complexes se formeront donc en quantité que lorsqu'aucune autre réaction n'est possible, par exemple, dans des régions du cristal où un type de défaut (I, V ou H) est majoritaire. De façon générale, tous les complexes permettent, une fois formés, de diminuer l'énergie totale du système.

IV.3.1.2 Formation de complexes V_nH_m via des lacunes thermiques

Lorsque les lacunes ne sont pas disponibles, la formation de complexes V_nH_m pourrait être possible via l'agrégation de m atomes d'hydrogène et la formation de n lacunes thermiques. L'énergie de formation des complexes formés par cette réaction est alors augmentée de $n\mu^V$:



Ces énergies de formations ainsi que leurs énergies normalisées sont reportées dans le Tableau IV-4.

Complexes	$E_f^{A_n B_m} + n\mu^V$ (eV)	$\frac{E_f^{A_n B_m} + n\mu^V}{n+m}$ (eV)
VH₂	-0.59	-0.20
VH₃	-2.50	-0.63
VH₄	-4.61	-0.92
V₂H₆	-7.28	-0.91

Tableau IV-4 Énergies de formation et énergies normalisées des complexes $V_n H_m$ formés à partir d'hydrogène et de lacunes thermiques.

Les énergies étant très différentes, ce mécanisme ne rentre jamais en concurrence avec le cas où les lacunes sont disponibles (Tableau IV-3). Ce phénomène doit donc être considéré uniquement dans les zones où la concentration de lacunes est nulle tandis que la concentration d'hydrogène est forte.

Compte tenu des valeurs, ce mécanisme est envisagé seulement pour les complexes VH₂, VH₃, VH₄ ou V₂H₆ dont l'énergie normalisée reste négative.

La rencontre de deux atomes d'hydrogène peut permettre la formation de deux complexes différents, H₂ et VH₂ via la formation d'une lacune thermique. L'énergie de formation normalisée de VH₂ étant très faible par rapport à celle de H₂ (différence supérieure à 0.2eV). La formation de VH₂ par ce mécanisme peut être considérée comme très peu probable.

En conclusion, nous prendrons en compte la formation de complexes VH₃, VH₄ et V₂H₆ à partir de lacunes thermiques uniquement dans le cas où les lacunes issues des collisions ne sont pas disponibles et où la concentration d'hydrogène locale permet la rencontre de 3, 4 ou 6 atomes d'hydrogène.

IV.3.1.3 Dilatations volumiques engendrées par la présence de complexes

La modification de volume induite par la présence dans le réseau cristallin du complexe $A_n H_m$ est obtenue à partir du déplacement relatif des atomes par rapport à leur position d'équilibre autour du complexe. En utilisant l'approximation d'un précipité sphérique et le champ de déplacement moyen des atomes dans les directions $\langle 110 \rangle$ ($\langle u_{A_n H_m}(R) \rangle$), la dilatation volumique moyenne ($\Delta V_{A_n H_m}$) générée par le complexe $A_n H_m$ dans la maille de silicium s'écrit :

$$\Delta V_{A_n H_m} = 4\pi R^2 \langle u_{A_n H_m}(R) \rangle \quad (\text{IV.57})$$

Les dilatations volumiques moyennes de la maille de silicium, consécutives à l'introduction d'un complexe sont présentées dans le Tableau IV-5.

Complexes	$\Delta V_{A_n H_m} (nm^3)$	Complexes	$\Delta V_{A_n H_m} (nm^3)$
H₂	+0.006	VH₂	-0.012
H_{BC}	+0.010	V₂H₂	-0.014
I	+0.010	V₂H	-0.014
I₂	+0.010	V₂	-0.015
VH₃	+0.012	VH	-0.020
VH₄	+0.015	V	-0.030
V₂H₆	+0.020		
IH₂	+0.030		

Tableau IV-5 Dilatations volumiques moyennes du cristal engendrées par les complexes [P. Pochet].

Comme attendu, les complexes interstitiels ($I_n H_m$ et H_m) dilatent la maille. En revanche, les complexes lacunaires peuvent eux, soit comprimer, soit dilater, la maille de silicium. Lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène dans le complexe est au moins trois fois plus grand que le nombre de lacunes, le complexe dilate la maille de silicium. Dans le cas contraire, la maille est comprimée.

Parmi tous les complexes, c'est bien sur la lacune individuelle qui comprime le plus le réseau. Au contraire, les complexes $V_2 H_6$ et IH_2 sont ceux qui amènent à des dilatations de la maille les plus grandes.

IV.3.2 Réactions de formation des complexes

Les concentrations locales de défauts ponctuels sont rarement en proportion stœchiométriques. Par conséquent, la plupart des réactions à considérer vont consommer une espèce jusqu'à épuisement et laisser un excès des deux autres types de défauts. Ces défauts en excès s'ils sont en quantité suffisante vont à leur tour s'agréger. Cette nouvelle réaction s'arrête lorsqu'elle a consommé complètement un des deux défauts, laissant alors localement un seul type de défaut. Ces derniers vont pouvoir former des complexes multi-lacunaires (V_n), multi-interstitiels (I_n) ou à base d'hydrogène (H_m). Ces trois réactions ont lieu successivement au cours du temps t .

IV.3.2.1 Réaction de recombinaison ($I + V$)

La réaction de recombinaison entre une lacune et un interstitiel de silicium permet un très fort gain énergétique (3.31eV par défaut). Ainsi, lorsque cette rencontre peut avoir lieu (seuils de concentration en I et en V pour la réaction $I+V$ dépassés), elle prime sur toutes les autres réactions possibles.

Le seuil de concentration locale qui permet la rencontre entre une lacune et un interstitiel s'écrit (IV.18) :

$$C_{V(seuil)}^{IV}(C_I) = \frac{1}{\left(\pi d^2 \left(1 + \sqrt{\frac{D_V}{D_I}} \right) \sqrt{D_V + D_I} \sqrt{t} - \frac{1}{C_I} \sqrt{\frac{D_V}{D_I}} \right)} \quad (IV.58)$$

où D_V et D_I sont les coefficients de diffusion d'une lacune et d'un interstitiel. La Figure IV-7 montre le diagramme spécifique de cette réaction.

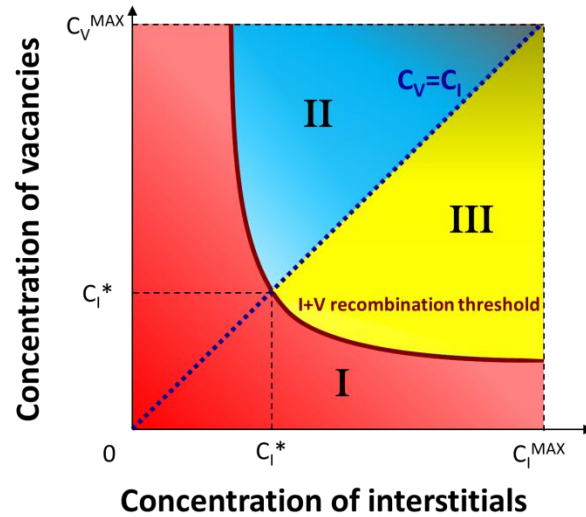


Figure IV-7 Description du seuil de recombinaison entre une lacune et un interstitiel en fonction de la concentration locale en interstitiels (C_I).

Dans la région I, les concentrations locales de lacunes et d'interstitiels sont trop faibles pour permettre leurs rencontres. Il n'y a pas de consommation de défauts par la réaction d'annihilation (réaction « R1 ») :

$$\begin{cases} C_V^{R1} = C_V \\ C_I^{R1} = C_I \end{cases} \quad \text{dans la région I} \quad (IV.59)$$

Dans la région II, les concentrations de lacune sont plus grandes que les concentrations d'interstitiels, la recombinaison consomme l'ensemble des interstitiels et laisse un excès de lacunes :

$$\begin{cases} C_V^{R1} = C_V - C_I \\ C_I^{R1} = 0 \end{cases} \quad \text{dans la région II} \quad (IV.60)$$

Dans la région III, la recombinaison consomme l'ensemble des lacunes et laisse un excès d'interstitiels :

$$\begin{cases} C_I^{R1} = C_I - C_V \\ C_V^{R1} = 0 \end{cases} \quad \text{dans la région III} \quad (IV.61)$$

À l'issue de la recombinaison, la concentration locale en hydrogène est inchangée :

$$C_H^{R1} = C_H \quad (IV.62)$$

Les concentrations moyennes des défauts ponctuels restants suite à la recombinaison s'écrivent :

$$\langle C_I^{R1} \rangle = \iint C_I^{R1} f_{C_I}(C_I) f_{C_V}(C_V) dC_I dC_V \quad (IV.63)$$

$$\langle C_V^{R1} \rangle = \iint C_V^{R1} f_{C_I}(C_I) f_{C_V}(C_V) dC_I dC_V \quad (IV.64)$$

$$\langle C_H^{R1} \rangle = \int C_H^{R1} f_{C_H}(C_H) dC_H \quad (IV.65)$$

IV.3.2.2 Formation des complexes A_nH_m

Ce n'est qu'après la recombinaison entre les lacunes et les interstitiels, que les complexes A_nH_m se forment (réaction « R2 ») à partir de l'hydrogène (C_H^{R1}) et soit des lacunes (C_V^{R1}) soit des interstitiels (C_I^{R1}) en excès. La relation (IV.53) permet de calculer la concentration de chacun des complexes A_nH_m pouvant ainsi être formés :

$$\begin{aligned} \langle C_{A_nH_m}^{R2} \rangle = & \iiint \frac{C_A^{R1}}{n} P^{A_nH_m}(C_A^{R1}, C_H^{R1}) f_{C_I}(C_I) f_{C_V}(C_V) f_{C_H}(C_H) dC_I dC_V dC_H \\ & + \iiint \frac{C_H^{R1}}{m} P^{A_nH_m}(C_A^{R1}, C_H^{R1}) f_{C_I}(C_I) f_{C_V}(C_V) f_{C_H}(C_H) dC_I dC_V dC_H \end{aligned} \quad (IV.66)$$

Les bornes d'intégrations sont telles que C_H varie entre le seuil de concentration $C_{H(seuil)}^{A_nH_m}(C_A^{R1})$ et C_H^{MAX} . Les concentrations locales de C_V et C_I varient entre 0 et leurs valeurs maximales (C_V^{MAX} ou C_I^{MAX}).

Une fois ces complexes formés, il reste localement des zones où se retrouvent des défauts ponctuels d'un seul type (I, V ou H). Ces excès de défauts ponctuels peuvent être décrits comme la différence entre la concentration de défauts restants après la recombinaison et la concentration de ces défauts piégés dans les complexes A_nH_m :

$$C_I^{R2} = C_I^{R1} - \sum_{n,m} n P^{I_nH_m}(C_I^{R1}, C_H^{R1}) C_{I_nH_m} \quad (IV.67)$$

$$C_V^{R2} = C_V^{R1} - \sum_{n,m} n P^{V_nH_m}(C_V^{R1}, C_H^{R1}) C_{V_nH_m} \quad (IV.68)$$

$$C_H^{R2} = C_H^{R1} - \sum_{n,m} m P^{A_nH_m}(C_A^{R1}, C_H^{R1}) C_{A_nH_m} \quad (IV.69)$$

IV.3.2.3 Complexes I_n , V_n et H_m

Après la formation des complexes A_nH_m , il subsiste des défauts en excès d'un seul type, qui peuvent alors former des complexes H_m , I_n ou V_n (réaction « R3 »). Les énergies normalisées de ces complexes étant les plus faibles, la probabilité de les former lors des réactions précédentes est quasi nulle.

L'hydrogène va pouvoir former soit des complexes H_2 , soit des complexes lacunaires en utilisant des lacunes thermiques ($H_3 \equiv VH_3$, $H_4 \equiv VH_4$ et $H_6 \equiv V_2H_6$). Les concentrations moyennes de ces complexes, notés H_2 et H_m , s'écrivent :

$$\langle C_{H_2}^{R3} \rangle = \iiint \frac{C_H^{R2}}{2} P^{H_2}(C_H^{R2}) f_{C_I}(C_I) f_{C_V}(C_V) f_{C_H}(C_H) dC_I dC_V dC_H \quad (IV.70)$$

$$\langle C_{H_m}^{R3} \rangle = \iiint \frac{C_H^{R2}}{m} P^{H_m}(C_H^{R2}) f_{C_I}(C_I) f_{C_V}(C_V) f_{C_H}(C_H) dC_I dC_V dC_H \quad (IV.71)$$

Les concentrations moyennes finales des complexes VH_3 , VH_4 et V_2H_6 correspondent donc à la somme des V_nH_m formés par les deux mécanismes :

$$\langle C_{V_nH_m}^{R3} \rangle = \langle C_{V_nH_m}^{R2} \rangle + \langle C_{H_m \equiv V_nH_m}^{R3} \rangle \quad (IV.72)$$

Pour les complexes à base d'interstitiels et de lacunes, notre modèle considère seulement les complexes I_2 et V_2 . Leurs concentrations moyennes s'écrivent :

$$\langle C_{I_2}^{R3} \rangle = \iiint \frac{C_I^{R2}}{2} f_{C_I}(C_I) f_{C_V}(C_V) f_{C_H}(C_H) dC_I dC_V dC_H \quad (IV.73)$$

$$\langle C_{V_2}^{R3} \rangle = \iiint \frac{C_V^{R2}}{2} f_{C_I}(C_I) f_{C_V}(C_V) f_{C_H}(C_H) dC_I dC_V dC_H \quad (IV.74)$$

IV.3.2.4 Défauts ponctuel restants I , V et H_{BC}

Une fois les réactions terminées, il reste des défauts ponctuels dans les régions où la concentration locale en défauts est inférieure à toutes les concentrations de seuil. Les concentrations moyennes des défauts ponctuels restants sont alors définies comme les concentrations moyennes de défauts restants après la recombinaison à laquelle sont soustraits les défauts répartis dans l'ensemble des complexes :

$$\langle C_I^{R3} \rangle = \langle C_I^{R1} \rangle - \sum_{n,m} n \langle C_{I_nH_m}^{R2} \rangle \quad (IV.75)$$

$$\langle C_V^{R3} \rangle = \langle C_V^{R1} \rangle - \sum_{n,m} n \langle C_{V_nH_m}^{R2} \rangle \quad (IV.76)$$

$$\langle C_H^{R3} \rangle = \langle C_H^{R1} \rangle - \sum_{n,m} m \langle C_{I_nH_m}^{R2} \rangle - \sum_{n,m} m \langle C_{V_nH_m}^{R2} \rangle - \sum_m m \langle C_{H_m}^{R3} \rangle \quad (IV.77)$$

En conclusion, la formation des complexes a lieu en plusieurs « étapes » imposées par des critères énergétiques. Ces étapes sont l'annihilation des lacunes et des interstitiels, puis, la formation de complexes A_nH_m , et enfin, la formation des complexes I_2 , V_2 , H_2 et V_nH_m par des lacunes thermiques.

IV.4 Ajustement du modèle à partir des mesures de déformations

Comme évoqué en début de chapitre, il n'existe pas de méthode expérimentale directe permettant de mesurer des concentrations de complexes dans un cristal. Dans ce paragraphe, nous développons l'idée originale que notre modèle de précipitation peut être calibré à partir des mesures des déformations que ces complexes engendrent. En effet, une des conséquences de la présence de complexes hydrogénés dans une couche mince homogène parallèle à la surface d'un wafer est la génération d'une déformation hors du plan dans cette couche. Cette déformation peut être mesurée en fonction de la profondeur par exemple par holographie électronique en champ sombre et/ou par rayons X. La concentration moyenne d'hydrogène à ces profondeurs peut être mesurée par SIMS. Ainsi, il est possible d'exprimer la déformation comme une fonction de la concentration moyenne d'hydrogène ($\epsilon_{zz}^{Si} = f(< C_H >)$).

Puisque notre modèle permet de calculer les concentrations moyennes des complexes $< C_{A_n H_m} >$ obtenues après réaction à partir des concentrations initiales de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels et hydrogène), la déformation hors du plan générée par ces complexes peut être elle aussi calculée ($\epsilon_{zz}^{Si} = f(< C_{A_n H_m} >)$). Pour cela, il suffit de montrer que cette déformation peut s'exprimer en fonction des dilatations volumiques des différents complexes et de leurs concentrations moyennes respectives ($\epsilon_{zz}^{Si} \propto < C_{A_n H_m} > \Delta V_{A_n H_m}$). Ainsi, l'ajustement entre les valeurs de la déformation hors du plan mesurées expérimentalement et les valeurs prédites par notre modèle doit permettre de calibrer les paramètres de celui-ci.

IV.4.1 Déformations hors du plan et concentrations moyennes des complexes

Soit un plan contenant une distribution de complexes $A_n H_m$ de concentrations moyennes $< C_{A_n H_m} >$. Ce plan est formé par la juxtaposition de mailles de paramètres $a_{A_n H_m}$ différents, en proportion des concentrations de ces complexes, ainsi que de mailles « parfaites » de silicium (a_{Si}). Lorsque cette couche est relaxée, son paramètre de maille moyen $< a >$ résulte de l'ensemble des contributions individuelles des complexes présents dans la couche. En utilisant la loi de Vegard :

$$< a > = x^{a_{Si}} a_{Si} + \sum_{n,m} x^{A_n H_m} a_{A_n H_m} \quad (IV.78)$$

$$\text{avec } x^{a_{Si}} + \sum_{n,m} x^{A_n H_m} = 1$$

Dans cette expression, $x^{A_n H_m}$ est égal au nombre de mailles qui contiennent le complexe $A_n H_m$ divisé par le nombre total de mailles dans la couche. Ce coefficient peut être écrit en fonction des concentrations moyennes des complexes :

$$< C_{A_n H_m} > = \frac{x^{A_n H_m}}{V_{Si}} \quad \text{avec } V_{Si} = a_{Si}^3 \quad (IV.79)$$

En injectant (IV.79) dans (IV.78) et en réarrangeant les termes, le paramètre de maille moyen $\langle a \rangle$ se réécrit :

$$\langle a \rangle = a_{Si} + \sum_{n,m} \langle C_{A_nH_m} \rangle V_{Si} (a_{A_nH_m} - a_{Si}) \quad (IV.80)$$

La modification du volume de la maille $\Delta V_{A_nH_m}$ s'écrit comme la différence entre le volume de la maille qui contient le complexe A_nH_m ($V_{A_nH_m}$) et le volume de la maille parfaite de silicium (V_{Si}) :

$$\Delta V_{A_nH_m} \stackrel{\text{def}}{=} V_{A_nH_m} - V_{Si} = a_{A_nH_m}^3 - a_{Si}^3 \quad (IV.81)$$

D'où :

$$a_{A_nH_m} = (\Delta V_{A_nH_m} + V_{Si})^{\frac{1}{3}} = a_{Si} \left(1 + \frac{\Delta V_{A_nH_m}}{V_{Si}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (IV.82)$$

Cette expression peut être simplifiée en utilisant un développement limité à l'ordre 1 :

$$a_{A_nH_m} \cong a_{Si} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{\Delta V_{A_nH_m}}{V_{Si}} \right) \quad (IV.83)$$

En combinant (IV.83) et (IV.80), nous obtenons l'expression du paramètre de maille moyen $\langle a \rangle$ en fonction des dilatations volumiques et des concentrations moyennes des complexes A_nH_m :

$$\langle a \rangle = a_{Si} + \frac{1}{3} \sum_{n,m} \langle C_{A_nH_m} \rangle \Delta V_{A_nH_m} \quad (IV.84)$$

Lorsque les complexes sont générés par implantation, la couche riche en complexes est contrainte par le substrat de silicium. Par conséquent, le paramètre de maille moyen de cette couche est égal à a_{Si} dans le plan parallèle à la surface et à a_z dans la direction perpendiculaire à la surface. En utilisant les relations d'élasticité dans le cas d'un wafer de silicium (001), nous obtenons :

$$a_z = \left(\langle a \rangle - \frac{2C_{12}}{C_{11}} (a_{Si} - \langle a \rangle) \right) \quad (IV.85)$$

De plus, les déformations dans le plan (ε_{xx}^{Si}) et hors du plan (ε_{zz}^{Si}) s'écrivent :

$$\varepsilon_{xx}^{Si} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a_{Si} - a_{Si}}{a_{Si}} = 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz}^{Si} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a_z - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (IV.86)$$

Enfin, en insérant successivement (IV.84) dans (IV.85) puis dans (IV.86), nous obtenons l'expression de la déformation ε_{zz}^{Si} en fonction des concentrations moyennes de complexes $\langle C_{A_nH_m} \rangle$ et de leurs dilatations volumiques associées ($\Delta V_{A_nH_m}$) :

$$\varepsilon_{zz}^{Si} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \sum_{n,m} \langle C_{A_nH_m} \rangle \Delta V_{A_nH_m} \quad (IV.87)$$

Cette expression montre que la déformation hors du plan ε_{zz}^{Si} est une combinaison linéaire des dilatations volumiques engendrées par les complexes pondérées par leurs concentrations respectives. Ainsi pour une couche fine au sein de laquelle la concentration moyenne d'hydrogène est connue, le modèle de précipitation que nous avons développé, permet de calculer les concentrations moyennes des différents complexes hydrogénés, et l'équation d'élasticité (IV.87) de calculer la déformation hors du plan générée dans cette fine couche.

IV.4.2 Hypothèses physiques pour l'ajustement du modèle

Notre modèle dépend de 8 paramètres : la concentration moyenne d'hydrogène $\langle C_H \rangle$, la concentration moyenne d'interstitiels de Si $\langle C_I \rangle$, la concentration moyenne de lacunes $\langle C_V \rangle$, le coefficient de diffusion des lacunes D_V , le coefficient de diffusion des interstitiels de Si D_I , le coefficient de diffusion de l'hydrogène D_H , le temps nécessaire à la précipitation t et la température T . Si deux de ces paramètres peuvent être aisément mesurés (la température T et la concentration moyenne d'hydrogène $\langle C_H \rangle$), les autres ne sont ni connus avec précision ni mesurables. Toutefois, certains « éléments » permettent de préciser les gammes de valeurs « raisonnables » que peuvent prendre ces paramètres. Enfin, nous utiliserons les coefficients élastiques du silicium « pur », soit $C_{12}=63.9\text{GPa}$ et $C_{11}=165.7\text{GPa}$.

IV.4.2.1 Durée et température de la précipitation (t et T)

Les mesures de déformation sont réalisées sur des échantillons implantés et observés à température ambiante. La température est donc fixée à 298K.

Nous supposons que la formation des complexes ne débute qu'après la fin de l'implantation. En fin de réaction, nous vérifierons que les concentrations de défauts ponctuels restants sont très inférieures aux concentrations de défauts ponctuels contenus dans les complexes. L'intervalle de temps que nous balayerons sera compris entre :

$$0.01s \leq t \leq 10s \quad (IV.88)$$

IV.4.2.2 Concentrations moyennes des défauts ponctuels ($\langle C_H \rangle$, $\langle C_V \rangle$ et $\langle C_I \rangle$)

La distribution en profondeur de la concentration d'hydrogène $\langle C_H \rangle$ est directement mesurable par SIMS.

Deux mécanismes permettent de former des lacunes et des interstitiels dans un cristal : un mécanisme thermique (C_I^* et C_V^*) et un mécanisme collisionnel (formation de paires de Frenkel, $C_I = C_V$). Les concentrations de défauts C_I^* et C_V^* étant très faibles à température ambiante, les quantités

initiales de lacunes et d'interstitiels résultent très majoritairement de la formation de paires de Frenkel et nous avons :

$$\langle C_V \rangle = \langle C_I \rangle \quad (\text{IV.89})$$

Comme montré au chapitre III, les distributions en profondeur des interstitiels et des lacunes sont très proches entre elles et très proches de celle de l'hydrogène. Nous pouvons donc écrire à toutes les profondeurs :

$$\langle C_V \rangle = \langle C_I \rangle = k \langle C_H \rangle \quad \text{où } k \text{ est un réel positif} \quad (\text{IV.90})$$

À température ambiante, nous avons montré au chapitre III que le facteur k est vraisemblablement proche de 1 et nécessairement strictement inférieur à 10. Nous balaierons donc des valeurs de k telles que :

$$0.01 \leq k \leq 10 \quad (\text{IV.91})$$

IV.4.2.3 Coefficients de diffusion des défauts ponctuels (D_H , D_I et D_V)

Notre modèle considère, en accord avec la littérature [Pearton, Corbett, & Shi, 1987], que seuls les défauts ponctuels I, V et H sont mobiles à température ambiante.

Plusieurs auteurs [Gorelinskii & Nevinnyi, 1996; Seager, Anderson, & Brice, 1990] ont montré que la migration libre de l'hydrogène à température ambiante pouvait être relativement bien décrite en extrapolant les valeurs des coefficients de diffusion mesurés à haute température [Van Wieringen & Warmoltz, 1956] :

$$D_H = 9.4 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{0.48}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{IV.92})$$

Nous utiliserons donc pour l'hydrogène un coefficient de diffusion de :

$$D_H^{RT} = 6\,700 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{IV.93})$$

Les coefficients de diffusions des interstitiels et des lacunes (D_I^{RT} et D_V^{RT}) à température ambiante dans le silicium ne sont pas connus. En d'extrapolant à partir des résultats de la littérature obtenus à haute température [Okino, 1993; Tan & Gosele, 1985] mais aussi en considérant les résultats obtenus par dynamique moléculaire [Coffa & Libertino, 1998], nous estimons les limites supérieures et inférieures de ces deux coefficients :

$$1 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1} \leq D_V^{RT} \leq D_I^{RT} \leq 10\,000 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{IV.94})$$

IV.4.3 Ajustement des paramètres

Pour ajuster les paramètres flottants à l'intérieur des domaines que nous avons considérés, nous utilisons les mesures de déformations présentées dans le chapitre II, réalisées sur plusieurs échantillons implantés par des doses d'hydrogène croissantes comprises entre $0.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et $2.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et représentées sur la Figure IV-8 en pointillés. Sur la même figure, nous avons reporté les profils de concentration en hydrogène obtenus par SIMS, en traits pleins.

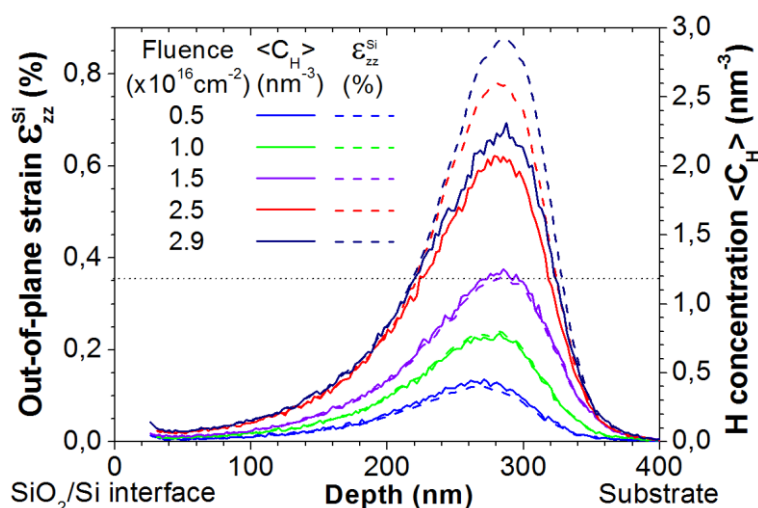


Figure IV-8 Mesures de la distribution de la déformation (tirets) et de la concentration moyenne d'hydrogène (traits pleins) pour plusieurs doses d'une implantation d'hydrogène à 37keV.

Combiner ces deux types de résultats permet d'obtenir une relation « expérimentale » entre la concentration d'hydrogène et la déformation telle que montrée sur la Figure IV-9.

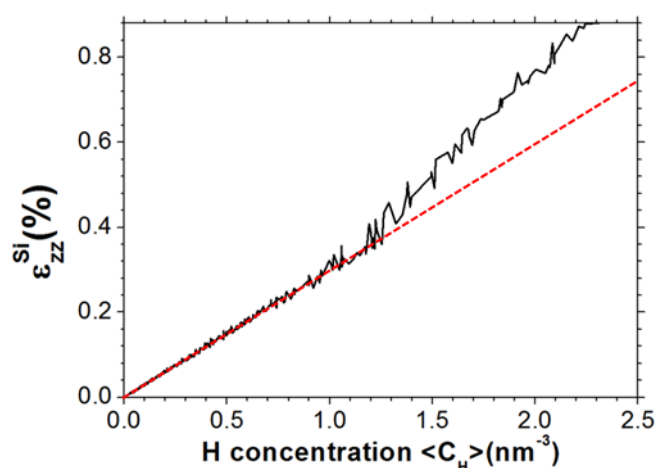


Figure IV-9 Relation entre déformation hors du plan ε_{zz}^{Si} et concentration d'hydrogène implanté. En rouge, droite figurant une relation linéaire entre concentration et déformation.

Nous remarquons que, pour des concentrations d'hydrogène inférieures à 1.3 nm^{-3} , la déformation est proportionnelle à la concentration d'hydrogène. En revanche, au-delà de cette concentration, la déformation augmente plus rapidement comme discuté au chapitre II.

Si nous considérons une fine couche contenant une concentration moyenne d'hydrogène $\langle C_H \rangle$, les paramètres D_i , D_v , k et t étant fixés, nous pouvons calculer, en utilisant notre modèle, les concentrations des différents complexes $\langle C_{A_n H_m} \rangle$ formés dans cette couche. Nous pouvons ensuite calculer la déformation hors du plan (ε_{zz}^{Si}) générée par la présence de ces complexes dans cette couche, en introduisant les modifications volumiques ($\Delta V_{A_n H_m}$) que chacun de ces complexes génèrent. Il s'agit alors de trouver par ajustements successifs le quadruplet (D_i , D_v , k , t) permettant de reproduire au mieux la courbe de la Figure IV-9.

L'ajustement des paramètres à l'intérieur des intervalles balayés permet d'obtenir une solution unique reproduisant de façon raisonnable les résultats expérimentaux. Cette solution est présentée dans la Figure IV-10 (en vert).

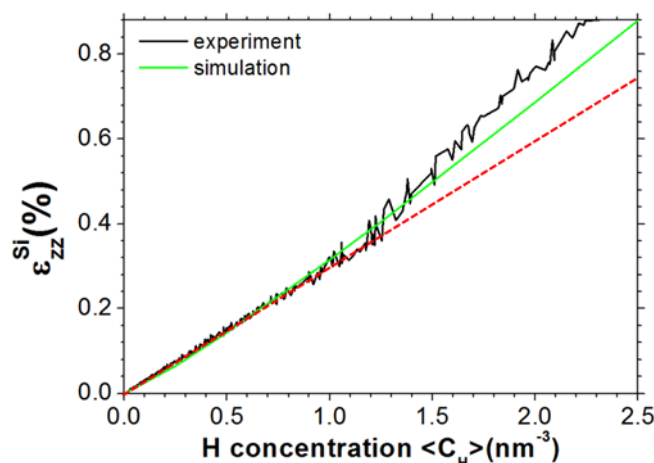


Figure IV-10 Relation entre déformation hors du plan ε_{zz}^{Si} et concentration d'hydrogène implanté. La courbe verte montre le meilleur ajustement obtenu à partir de notre modèle. La courbe rouge est une droite de proportionnalité.

Cette simulation a été obtenue pour des valeurs de $k = 2.3 \pm 0.3$, $D_i = D_v = 2000 \pm 500 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $t = 1.1 \pm 0.2 \text{ s}$. L'accord entre simulation et expérience est très bon pour des concentrations d'hydrogène inférieures à 1.5 nm^{-3} , mais l'est un peu moins pour des concentrations d'hydrogène plus grandes.

Nos simulations montrent de façon étonnante que la déformation évolue bien de façon super-linéaire pour des concentrations d'hydrogène supérieures à 1.3 nm^{-3} , comme observé expérimentalement. Cet effet peut être donc, au moins en partie, reproduit sans modifier les constantes élastiques de la matrice silicium. L'analyse de nos résultats, telle que détaillée plus bas, montre que cet effet trouve son origine dans la formation privilégiée, pour de fortes concentrations d'hydrogène, de complexes générant les plus grandes dilatations du réseau, tels que V_2H_6 et IH_2 . Cependant, l'écart subsistant entre nos simulations et les résultats expérimentaux pourrait toujours

être attribué à une modification des constantes élastiques du silicium, consécutif à l'endommagement du cristal par l'implantation ionique.

IV.4.4 Exploitation des résultats

IV.4.4.1 Évolution des concentrations des complexes en fonction de $\langle C_H \rangle$

Les simulations issues de notre modèle étant calibrées, nous nous intéresserons maintenant aux résultats intermédiaires concernant les populations de complexes. La Figure IV-11 montre la répartition des différents complexes formés en fonction de la concentration initiale d'hydrogène. Ce graphe est tracé sur une échelle logarithmique et montre les fortes disparités de concentrations selon les complexes.

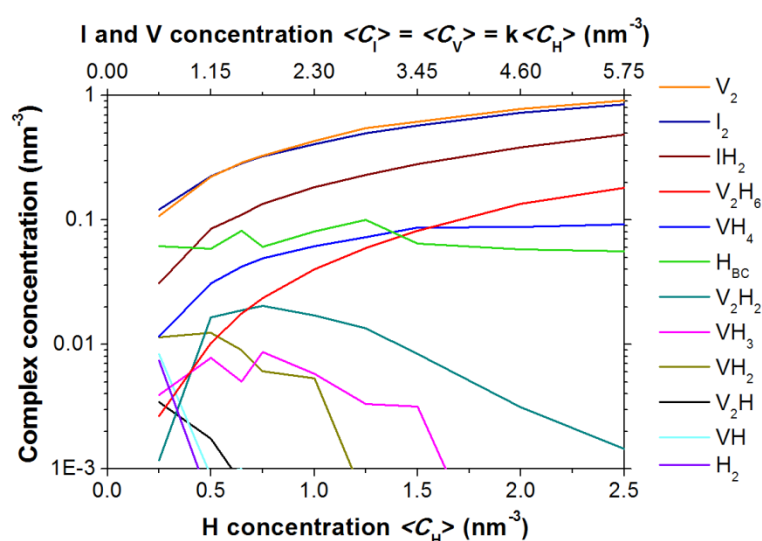


Figure IV-11 Concentrations moyennes des différents complexes en fonction de la concentration d'hydrogène implanté $\langle C_H \rangle$.

Tout d'abord, nous notons que l'évolution de la concentration d'un type de complexe n'est jamais proportionnelle à la concentration d'hydrogène implanté. Ces évolutions sont propres à chaque complexe.

Certain complexes semblent « déstabilisés » par l'augmentation de la concentration en hydrogène. C'est le cas des complexes V_2H_2 , VH_3 , VH_2 , V_2H , VH et de l'hydrogène moléculaire H_2 .

La concentration en H_{BC} est relativement indépendante de la concentration totale en hydrogène mais reste en proportion très faible en comparaison des concentrations d'hydrogène contenu dans certains complexes.

Les complexes I_2 , V_2 et IH_2 sont toujours trouvés en grandes concentrations et ces concentrations augmentent continûment avec la dose d'hydrogène.

Les complexes V_2H_6 et VH_4 sont un peu particuliers car, peu présents pour de faibles concentrations d'hydrogène, leurs concentrations augmentent fortement lorsque que la concentration d'hydrogène augmente.

Il est important d'insister sur le fait que la concentration de V_2H_6 augmente plus rapidement avec la concentration d'hydrogène que celle de VH_4 et de H_{BC} . Or, un complexe V_2H_6 génère une dilatation de la maille cristalline plus importante que celles générées par les autres complexes. Cette hausse de la concentration en V_2H_6 , notamment au-delà de $1.4nm^{-3}$, est donc probablement à l'origine de l'augmentation rapide de la déformation hors du plan $\langle \varepsilon_{ZZ}^{Si} \rangle$ à ces valeurs.

IV.4.4.2 Mécanismes de formations des complexes VH_3 , VH_4 et V_2H_6

Dans notre modèle, nous avons considéré que les complexes VH_3 , VH_4 et V_2H_6 pouvaient être formés selon deux mécanismes, selon que des lacunes sont localement disponibles ou non. Si des lacunes ne subsistent pas après formation de paires de Frenkel et recombinaisons locales, nous avons considéré qu'elles pouvaient être générées thermiquement (cf. IV.3.1.1), augmentant d'autant l'énergie de formation du complexe considéré. Des comparaisons entre les énergies de formation de ces complexes montrent que ce mécanisme est peu pertinent pour former des complexes VH_3 mais doit être considéré pour les complexes VH_4 et V_2H_6 . Nous avons donc tracé sur la Figure IV-12 les concentrations de ces complexes, toujours en fonction de la concentration initiale d'hydrogène, mais en les différenciant selon que les lacunes qui les composent sont d'origine thermique ou non.

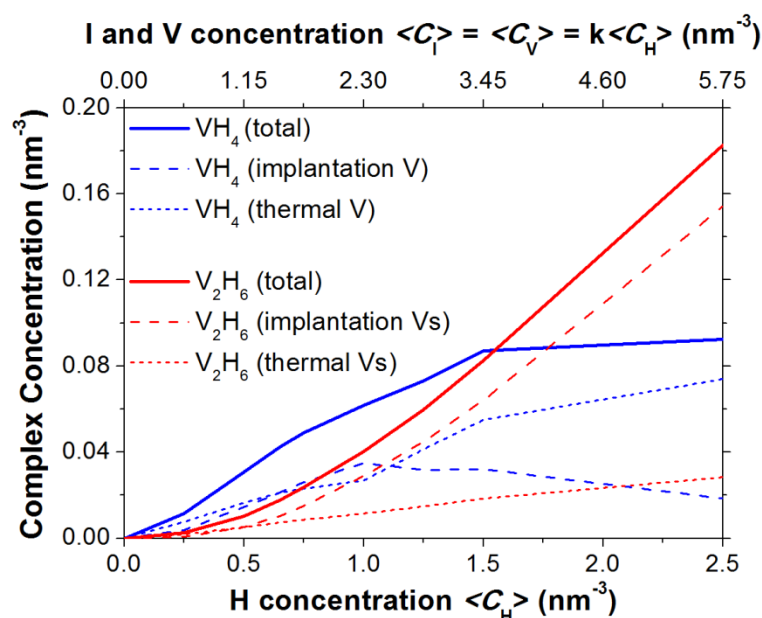


Figure IV-12 Répartitions des concentrations moyennes des complexes VH_4 et V_2H_6 selon que les lacunes les formant proviennent de l'implantation ou sont d'origine thermique.

Sur ce graphe, nous voyons que la plupart des complexes V_2H_6 (en rouge) se forment en utilisant des lacunes résultant de la formation de paires de Frenkel et non pas d'origine thermique. Pour des fortes concentrations d'hydrogène, seulement 15% des complexes V_2H_6 sont formés avec des lacunes thermiques.

En revanche, ce mécanisme devient significatif pour les complexes VH_4 en particulier lorsque la concentration d'hydrogène est grande. En effet, à partir d'une concentration d'hydrogène de 1.3nm^{-3} , plus de la moitié des VH_4 sont formés avec des lacunes thermiques et cette proportion augmente encore pour des concentrations d'hydrogène plus grandes. Si pour la plupart des complexes envisagés, ce mécanisme assisté thermiquement peut être négligé, il ne peut pas l'être dans le cas des complexes VH_4 .

IV.4.4.3 Distributions des complexes en fonction de la profondeur

Notre modèle permet de retrouver les profils de concentrations des différents complexes en fonction de la profondeur, après une implantation à énergie et dose données. Pour cela, Il suffit d'associer à chaque profondeur la concentration d'hydrogène implanté telle que mesurée par SIMS, puis de calculer les concentrations des différents complexes pour chacune de ces concentrations d'hydrogène.

Le résultat de cet exercice est montré sur la Figure IV-13, pour une implantation d'hydrogène à 37keV dans un substrat couvert d'un oxyde de silicium de 145nm d'épaisseur et pour deux doses, $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ et $2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

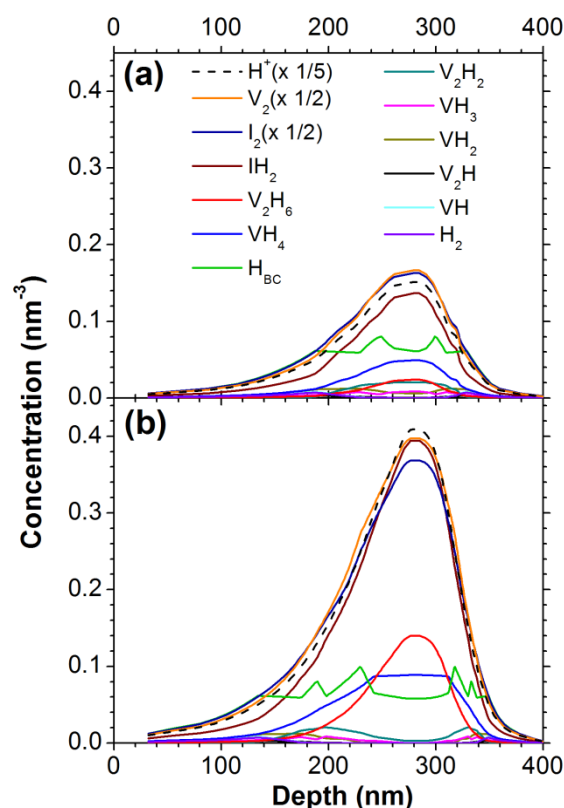


Figure IV-13 Distributions en profondeur de l'hydrogène implanté (H^+) et des différents types de complexes après implantation à 37keV pour une dose (a) de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et (b) de $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Plusieurs complexes sont distribués de la même façon que l'hydrogène implanté tels que V_2 , I_2 , IH_2 et V_2H_6 . H_{BC} lui est distribué uniformément au sein de la zone implantée, confirmant un comportement de type « solubilité limite » comme détecté sur la Figure IV-11.

Par construction, ces profils sont « symétriques » vis-à-vis du profil SIMS, ces derniers offrant deux valeurs identiques à deux profondeurs différentes. Pour cette raison, les autres complexes, présents en quantités très faibles et pour des concentrations faibles d'hydrogène, apparaissent principalement aux deux extrémités du profil d'hydrogène.

IV.4.4.4 Simulation de la déformation générée par chaque complexe

Finalement, il est légitime de chercher à savoir comment chacun de ces différents complexes contribue à la déformation moyenne mesurée expérimentalement. Pour ce faire, il suffit de reporter, en fonction de la profondeur, la déformation moyenne portée par chaque population de complexes, indépendamment des autres. La Figure IV-14 montre les résultats obtenus pour les deux doses d'implantation présentées dans le paragraphe précédent.

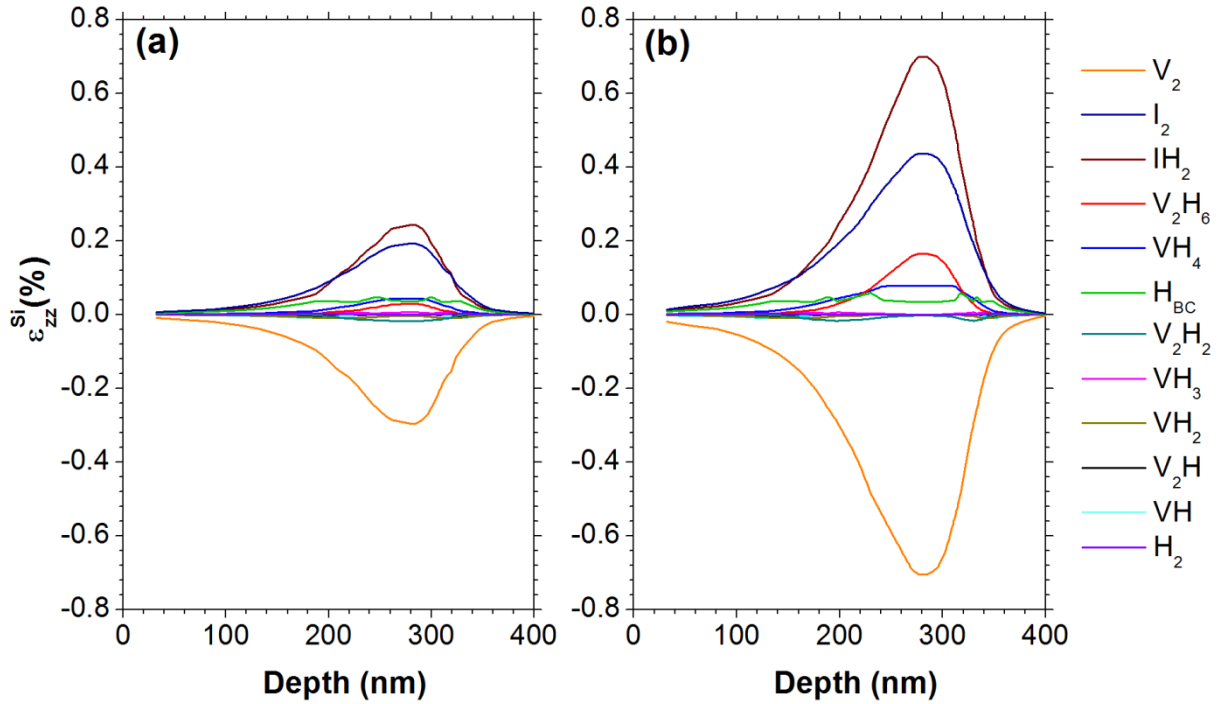


Figure IV-14 Déformation hors du plan générée par chaque complexe dans le cas d'une implantation d'hydrogène à 37keV pour une dose (a) de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et (b) de $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Tout d'abord, et comme attendu, les bi-lacunes (V_2) tendent à contracter fortement la couche. Les autres complexes mettant la couche sous compression (VH_2 , V_2H_2 , V_2H et VH) sont en très faibles concentrations et contribuent peu au phénomène.

Dans l'autre sens, I_2 et IH_2 portent de fortes composantes de dilatation. Celles-ci sont partiellement compensées par la présence des V_2 . Lorsque la dose augmente, nous remarquons une large augmentation de la dilatation générée par les complexes V_2H_6 . Cette augmentation supra-linéaire résulte de l'augmentation massive de la concentration de ce complexe lorsque la concentration locale d'hydrogène augmente, comme nous l'avons discuté précédemment.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé un modèle original et générique décrivant la co-précipitation de défauts ponctuels libres sous la forme de complexes. Nous avons appliqué ce modèle à la formation de complexes hydrogénés suite à l'introduction d'atomes d'hydrogène, de lacunes et d'interstitiels de silicium par implantation d'hydrogène à température ambiante dans un substrat de silicium. Ce modèle semi-analytique permet de calculer les concentrations des différents types de complexes qui se forment en fonction de la concentration d'hydrogène et donc en fonction de la profondeur pour une énergie d'implantation et une dose donnée.

Ce modèle a été calibré à partir de mesures expérimentales des variations de la déformation du cristal implanté en fonction de la profondeur. Pour cela, nous avons montré que cette déformation résulte de la superposition des champs de déformation individuels générés par les différents complexes. Les valeurs des énergies de formations des différents complexes envisagés ainsi que les dilatations volumiques qu'ils génèrent ont été calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'ajustement des paramètres du modèle a permis d'estimer les coefficients de diffusion des lacunes et des interstitiels à température ambiante, les concentrations de lacunes et d'interstitiels non recombinaisonnés générées par une implantation d'hydrogène et le temps nécessaire à la formation de tous ces complexes.

Les résultats obtenus démontrent l'importance de certains des complexes dans le mécanisme de montée des déformations mécaniques au sein du silicium. Le rôle prépondérant des complexes IH_2 et V_2H_6 a été souligné.

L'utilisation intensive de ce modèle à des fins d'interprétation de résultats expérimentaux obtenus par spectroscopies infra-rouge ou Raman est en cours d'exploitation. Il devrait permettre, à terme, de préciser les sections efficaces des différents défauts et de rendre ainsi les caractérisations par spectroscopies optiques quantitatives.

Enfin, le modèle proposé est tout à fait générique. Il peut être appliqué à d'autres cibles que le silicium et d'autres ions que l'hydrogène. Pour l'appliquer, il suffit de connaître, ou de calculer par DFT, les caractéristiques énergétiques des différents complexes pouvant être formés.

Références (Chapitre IV.)

- Bansal, P. P., & Ardell, A. J. (1972). Average Nearest-Neighbor Distances Between Uniformly Distributed Finite Particles. *Metallography*, 5, 97–111.
- Chandrasekhar, S. (1943). Stochastic Problems in Physics and Astronomy. *Reviews of Modern Physics*, 15(1), 1–89. doi:10.1103/RevModPhys.15.1
- Coffa, S., & Libertino, S. (1998). Room-temperature diffusivity of self-interstitials and vacancies in ion-implanted Si probed by in situ measurements. *Applied Physics Letters*, 73(23), 3369. doi:10.1063/1.122753
- Daix, N. (2009). *Mécanismes de base dans la co-implantation hélium/hydrogène du silicium*.
- Gorelkinskii, Y. V., & Nevinnyi, N. N. (1996). EPR of interstitial hydrogen in silicon: Uniaxial stress experiments. *Materials Science and Engineering: B*, 36, 133–137. doi:10.1016/0921-5107(95)01302-4
- Hartwigsen, C., Goedecker, S., & Hutter, J. (1998). Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Physical Review B*, 58(7), 3641–3662.
- Hertz, P. (1909). Über den gegenseitigen durchschnittlichen Abstand von Punkten, die mit bekannter mittlerer Dichte im Raume angeordnet sind. *Mathematische Annalen*, 67(3), 387–398.
- Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. (1980). *Statistical Physics* (3rd ed.). Butterworth Heinemann.
- Okino, T. (1993). Diffusivity of Self-Interstitials and Vacancies in Silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(Part 2, No. 6B), L856–L858. doi:10.1143/JJAP.32.L856
- Pearnton, S. J., Corbett, J. W., & Shi, T. S. (1987). Hydrogen in crystalline semiconductors. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 43(3), 153–195. doi:10.1007/BF00615975
- Perdew, J., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10062328>
- Personnic, S. (2008). *Etude des mécanismes de rupture du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie Smart Cut™*.
- Pichler, P. (2004). *Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon* (Delta Spri.). Vienna: Springer Vienna. doi:10.1007/978-3-7091-0597-9
- Seager, C. H., Anderson, R. a., & Brice, D. K. (1990). In situ measurements of hydrogen motion and bonding in silicon. *Journal of Applied Physics*, 68(1990), 3268–3284. doi:10.1063/1.346378
- Tan, T. Y., & Gosele, U. (1985). Point defects, diffusion processes, and swirl defect formation in silicon. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 37(1), 1–17. doi:10.1007/BF00617863

- Van de Walle, C., Denteneer, P., Bar-Yam, Y., & Pantelides, S. (1989). Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon. *Physical Review B*, 39(15), 10791–10808. doi:10.1103/PhysRevB.39.10791
- Van Wieringen, A., & Warmoltz, N. (1956). On the permeation of hydrogen and helium in single crystal silicon and germanium at elevated temperatures. *Physica*, 22(6-12), 849–865. doi:10.1016/S0031-8914(56)90039-8

V.

Détermination de l'énergie d'un platelet d'hydrogène formé sous l'effet de la contrainte

V.1	Introduction.....	114
V.2	Modélisation de la précipitation de l'hydrogène sous la forme de platelets	115
V.2.1	Taux de nucléation d'un platelet à partir d'un complexe précurseur.....	115
V.2.2	Caractéristiques des platelets d'hydrogène	117
V.2.3	Energie libre de Gibbs d'un platelet d'hydrogène.....	123
V.3	Mesures des occurrences des platelets	130
V.3.1	Protocole expérimental	130
V.3.2	Variants équivalents et non équivalents	130
V.3.3	Avant recuit : complexes précurseurs disponibles.....	132
V.3.4	Après recuit : occurrences des variants des platelets d'hydrogène.....	132
V.4	Détermination de l'énergie de Gibbs d'un platelet d'hydrogène	141
V.4.1	Contrainte compressive dans les plans parallèles à la surface	141
V.4.2	Calibration des paramètres intervenant dans l'énergie de Gibbs.....	141
V.4.3	Impact de la température de recuit	143
V.4.4	Discussion	144
V.4.5	Exploitation des résultats : énergétique des platelets d'hydrogène.....	145
V.4.6	Levée de la dégénérescence énergétique des platelets dans différentes plaques.....	148
V.5	Conclusion	150

V.1 Introduction

L'implantation d'hydrogène dans le silicium modifie les propriétés structurales du cristal et donne naissance à une contrainte compressive. L'évolution thermique du système en présence de cette contrainte amène à la co-précipitation de lacunes et d'hydrogène, sous forme de platelets dans 2 familles de plans $\{001\}$ et $\{111\}$, pour un total de 7 variants. Un platelet est une cavité remplie de gaz qui exerce une déformation dans le cristal et dont la surface interne est passivée par des atomes d'hydrogène. La répartition de ces platelets au sein des différents variants impacte leur transformation en nano-fissures puis en micro-fissures et est donc cruciale pour améliorer l'efficacité du transfert de films minces. Cette répartition est gouvernée par les énergies de formations respectives des différents platelets à travers leurs taux respectifs de nucléation.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les énergies de formation des platelets à partir d'un modèle de Volmer. Cette énergie de formation d'un platelet est égale à la variation d'énergie libre de Gibbs entraînée par la formation d'un précipité à partir de défauts individuels (lacunes et hydrogène) s'agglomérant autour d'un complexe précurseur. L'énergie de formation va donc dépendre de la variation des enthalpies de l'hydrogène et des lacunes qui intègrent le platelet, de l'énergie de la surface interne entre le platelet et la matrice, de l'énergie élastique générée par la déformation de la matrice autour du précipité, d'une énergie d'interaction avec une contrainte externe et enfin de l'énergie de formation du complexe précurseur.

Parmi les termes qui composent l'énergie de formation, seules les énergies élastiques et l'énergie d'interaction avec la contrainte peuvent être calculés, à condition de connaître sans ambiguïté les vecteurs de Burgers des platelets. L'énergie de la surface interne, les enthalpies de solution des lacunes et de l'hydrogène ainsi que l'énergie de formation du complexe précurseur sont eux inconnus. Pour pouvoir les déterminer, nous allons utiliser les répartitions expérimentales des variants des platelets. Pour cela, nous avons généré plusieurs distributions de platelets en modulant la contrainte compressive appliquée à la couche implantée, soit en changeant l'orientation du cristal, soit en modifiant la dose d'ions implantés. La résolution d'un système d'équations multiples permet finalement de déterminer tous les termes qui composent l'énergie de formation d'un platelet. Une fois déterminés, l'énergie libre de Gibbs va permettre de prédire la nucléation des différents variants des platelets mais aussi de prédire les caractéristiques de leurs croissances au cours d'un recuit.

V.2 Modélisation de la précipitation de l'hydrogène sous la forme de platelets

V.2.1 Taux de nucléation d'un platelet à partir d'un complexe précurseur

Pour décrire la formation des platelets lors d'un recuit, nous utiliserons la théorie classique de la nucléation [Becker & Döring, 1935; Volmer, 1939]. Un platelet se forme et croît à partir d'un complexe précurseur d'énergie G_0 . Celui-ci est stable si son énergie libre de Gibbs (ΔG) diminue lorsque son rayon augmente. Dans le cas contraire, celui-ci évolue spontanément vers une énergie de Gibbs plus faible en réduisant progressivement son rayon jusqu'à être complètement dissous (Figure V-1).

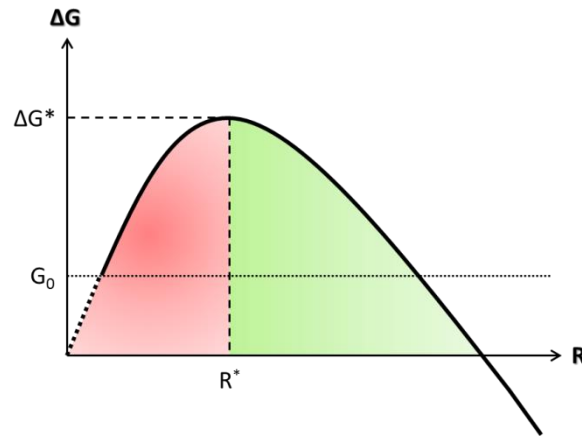


Figure V-1 Variation de l'énergie libre de Gibbs d'un platelet en fonction de son rayon R .

Par définition, un platelet de taille critique est un platelet de rayon R^* pour lequel la dérivée de ΔG s'annule et dont l'énergie est notée ΔG^* . À une température T , le taux de nucléation des platelets de taille critique formés dans le plan (hkl) s'écrit [Becker & Döring, 1935] :

$$J_{(hkl)} = F \times \exp\left(-\frac{\Delta G_{(hkl)}^*}{kT}\right) \quad (V.1)$$

où F dépend de plusieurs paramètres dont la section de capture du germe ($2\pi R^{*2}$), la diffusivité des espèces le constituant et la quantité de complexes précurseurs disponibles pour la formation d'un germe critique. En utilisant cette définition, nous pouvons définir l'occurrence des platelets de la famille de plan (uvw) , c'est-à-dire le nombre de platelets (uvw) divisés par le nombre total de platelets, comme le rapport entre le taux de nucléation de germes critiques de ce platelet et des autres platelets $\{hkl\}$:

$$\rho_{(uvw)} = \frac{J_{(uvw)}}{\sum_{\{hkl\}} J_{\{hkl\}}} \quad (V.2)$$

Si tous les platelets nucléent avec un rayon similaire et sont issues du même précurseur, alors l'occurrence des platelets (uvw) s'écrit :

$$\rho_{(uvw)} \cong \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_{(uvw)}^*}{kT}\right)}{\sum_{\{hkl\}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\{hkl\}}^*}{kT}\right)} \quad (\text{V.3})$$

De plus, la concentration des platelets (uvw) peut être calculée comme :

$$C_{(uvw)} = C_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{(uvw)}^*}{kT}\right) \quad (\text{V.4})$$

où C_T est la concentration totale des platelets qui sont formés dans la couche et est définie comme la somme des concentrations individuelles :

$$C_T = \sum_{\{hkl\}} C_{(hkl)} \quad (\text{V.5})$$

En incorporant (V.4) dans (V.5), nous obtenons :

$$\sum_{\{hkl\}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{(hkl)}^*}{kT}\right) = 1 \quad (\text{V.6})$$

L'expression (V.3) peut donc se simplifier et s'écrire :

$$\rho_{(uvw)} \cong \exp\left(-\frac{\Delta G_{(uvw)}^*}{kT}\right) \quad (\text{V.7})$$

Ainsi l'occurrence des platelets (uvw) est directement reliée à la valeur de leur énergie libre ΔG^* .

V.2.2 Caractéristiques des platelets d'hydrogène

Pour calculer l'énergie libre de Gibbs des platelets, il faut connaître leurs caractéristiques structurales et physico-chimiques.

V.2.2.1 Structure atomique des platelets

La plupart des modèles proposés pour expliquer la formation des platelets convergent sur certains points : la capacité des platelets à piéger des lacunes [Bîlteanu & Crocombette, 2011; David, Pizzagalli, Pailloux, & Barbot, 2009; Swadener, Baskes, & Nastasi, 2005] et de l'hydrogène moléculaire [Bîlteanu & Crocombette, 2011; Daix, 2009], et la formation de liaisons passivées à leur surface (Si-H) [Weldon et al., 1997].

En effet, de nombreux auteurs ont montré [Cerofolini et al., 1992; Grisolia et al., 2000; Johnson, Ponce, Street, & Nemanich, 1987; Muto, Takeda, & Hirata, 1995] que les contrastes des images TEM de platelets mettaient en évidence un potentiel cristallin plus faible que celui du cristal. Il s'agirait donc de cavités remplies d'hydrogène et donc d'une co-précipitation de lacunes et d'hydrogène. Les études en spectroscopies Raman et infra-rouge ont mis en évidence la présence de dihydrogène (H_2) dans les platelets ainsi que l'augmentation du nombre de liaisons passivées (Si-H) lors de leur croissance pendant un recuit [Daix, 2009; Personnic, 2008; Weldon et al., 1997].

Tous ces points confirment que les platelets d'hydrogène dans le silicium résultent bien d'une co-précipitation de lacunes et d'hydrogène. Ces platelets peuvent donc être représentés comme montré dans la Figure V-2.

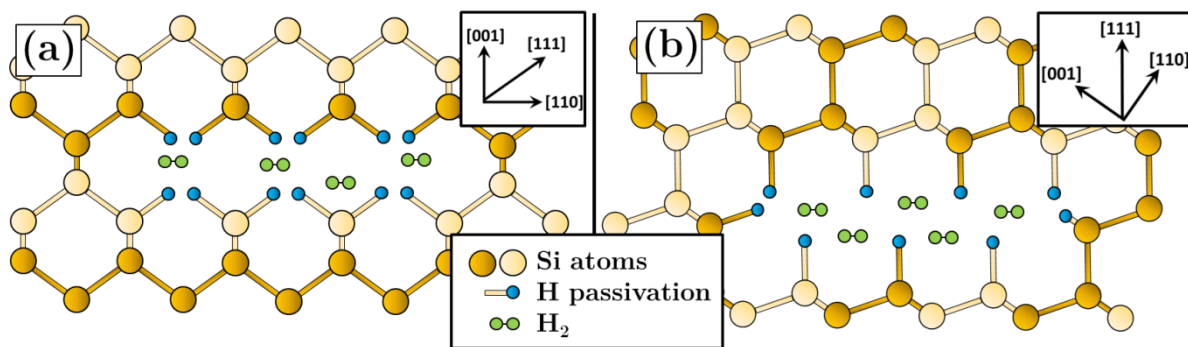


Figure V-2 Structures (a) des platelets {001} et (b) des platelets {111}.

Il a été montré que ces platelets pouvaient s'insérer entre deux familles de plans {001} et {111} [Hebras et al., 2007]. En raison des symétries, il existe donc 4 variants {111} et 3 variants {001} comme décrit dans la Figure V-3.

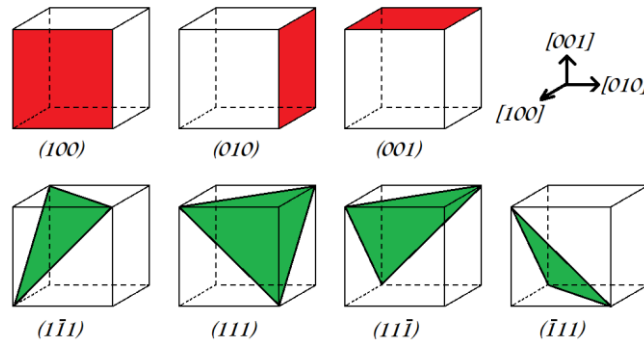


Figure V-3 Plans dans lesquels peuvent se former les platelets d'hydrogène dans le silicium.

Plusieurs paramètres restent à préciser, notamment le nombre de lacunes en jeu (et donc de plans omis), la pression exercée par le gaz et le nombre de molécules d'hydrogène dans celui-ci.

V.2.2.2 Pseudo vecteur de Burgers des platelets d'hydrogène

La présence de molécules de gaz d'hydrogène (H_2) piégées dans les platelets génère une force sur ses parois et donc une déformation de la matrice de silicium l'entourant. Lorsqu'un platelet est imagé par TEM, il apparaît un contraste de diffraction similaire à celui observé autour de boucles de dislocation [Grisolia, 2000]. Pour cette raison, les platelets peuvent être définis comme des boucles de dislocation « coin » ayant un pseudo vecteur de Burgers effectif « b_{eff} » (Figure V-4) décrivant la déformation des plans imposée par le gaz sous pression [Grisolia, 2000; Neethling & Snyman, 1986].

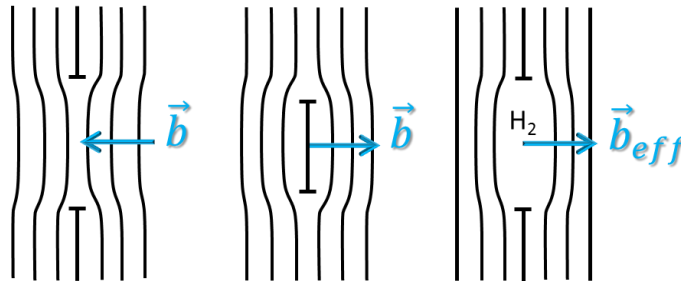


Figure V-4 Description des vecteurs de Burgers d'une boucle de dislocation lacunaire, d'une dislocation interstitielle et d'un platelet d'hydrogène.

Les valeurs de b_{eff} « mesurées » par différents auteurs divergent fortement ($b_{\{001\}}=0.6nm$ [Grisolia, 2000], $b_{\{111\}}=0.30\pm0.01nm$ [Muto et al., 1995], $0.1nm < b_{\{001\}} < 0.3nm$ [Pitera & Fitzgerald, 2005]). Nikolay Cherkashin a donc mesuré, par holographie électronique en champ sombre (DFEH), le champ de déplacement produit par la présence d'un platelet d'hydrogène dans une lame mince de silicium. Cette approche a permis de retrouver précisément le vecteur de Burgers de boucles de dislocations « classiques » dont le vecteur de Burgers était connu [Cherkashin, Hÿtch, Cristiano, & Claverie, 2005; Qiu et al., 2014]. Toutefois, le cas des platelets est plus délicat, ceux-ci étant remplis de molécules gaz pouvant s'échapper lorsqu'ils sont « coupés ». Il faut donc vérifier que les platelets observés sont à la fois de dimensions inférieures à l'épaisseur de la lame et situés au centre de celle-ci (par exemple

si leur contraste de diffraction est symétrique [Ashby & Brown, 1963]). De plus, les platelets sont observés par la tranche et suffisamment isolés les uns des autres pour éviter que leurs champs de déplacement ne se superposent. De cette façon, le contraste des images d'holographie électronique en champ sombre dépend directement de la différence de phase géométrique entre la zone observée et une zone de référence :

$$\Phi_G(\mathbf{r}) = -2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (\text{V.8})$$

À partir de deux images de phase obtenues pour deux vecteurs de diffraction \mathbf{g} non colinéaires, nous pouvons reconstruire le champ de déplacement généré par le platelet et calculer l'amplitude du vecteur de Burgers :

$$\vec{b} = \oint d\mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (\text{V.9})$$

La Figure V-5 présente deux images de phase caractérisant le champ de déplacement obtenues autour d'un même platelet (001) en utilisant les vecteurs de diffraction $\mathbf{g}=111$ et $\mathbf{g}=11-1$.

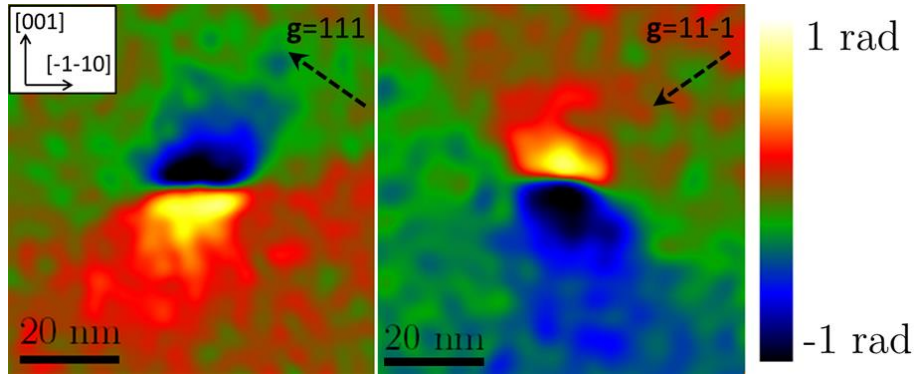


Figure V-5 Images de phase d'un platelet (001) obtenues avec les vecteurs de diffraction $\mathbf{g}=111$ (à gauche) et $\mathbf{g}=11-1$ (à droite).

L'analyse de plusieurs images de ce type, obtenues sur plusieurs platelets (001) différents convergent et permettent d'établir le vecteur de Burgers à la température ambiante (T_0) :

$$\overrightarrow{b_{\{001\}}^{T_0}} = \frac{1}{4 \pm 0.5} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \left\| b_{\{001\}}^{T_0} \right\| = 0.14 \pm 0.02 \text{ nm} \quad (\text{V.10})$$

De la même façon, la Figure V-6 montre les images de phases mesurées avec les vecteurs de diffraction $\mathbf{g}=111$ et $\mathbf{g}=11-1$ autour de deux platelets $\{111\}$.

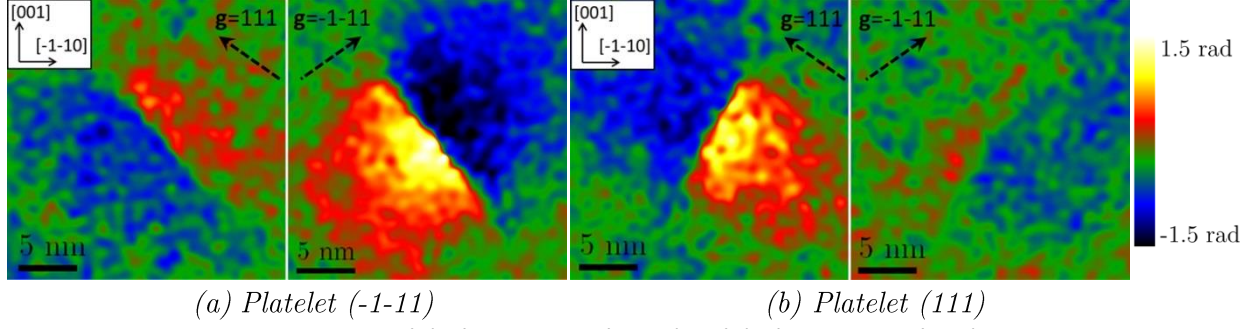


Figure V-6 Images de phase (a) d'un platelet (-1-11) et (b) d'un platelet (111) obtenues avec les vecteurs de diffraction $\mathbf{g}=111$ et $\mathbf{g}=-1-11$.

L'analyse de ces images permet d'établir l'expression du vecteur de Burgers d'un platelet {111} :

$$\overrightarrow{b_{\{111\}}^{T_0}} = \frac{1}{6 \pm 1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \left\| b_{\{111\}}^{T_0} \right\| = 0.16 \pm 0.03 \text{ nm} \quad (\text{V.11})$$

L'amplitude du vecteur de Burgers des platelets {111} est donc un peu plus grande que celle des platelets {001}. Ces différences restent toutefois relativement faibles et confèrent aux deux types d'objets des caractéristiques proches.

Ces mesures sont obtenues à température ambiante, or nous voulons accéder à l'énergie élastique et donc au vecteur de Burgers à la température où un platelet se forme. D'après Grisolia [Grisolia, 2000], le vecteur de Burgers est proportionnel à la pression du dihydrogène. En supposant que la pression varie également linéairement avec la température, l'amplitude du vecteur de Burgers à une température donnée (T) peut être estimée comme :

$$\left\| b_{\{hkl\}}^T \right\| = \left\| b_{\{hkl\}}^{T_0} \right\| \frac{T}{T_0} \quad (\text{V.12})$$

V.2.2.3 Épaisseur des platelets d'hydrogène

L'épaisseur d'un platelet définit le volume disponible pouvant accueillir le dihydrogène. La mesure expérimentale précise de l'épaisseur d'un platelet est problématique, Grisolia a utilisé une valeur de 1nm [Grisolia, 2000] qui nous semble excessive. La présence de lacunes dans un platelet implique l'absence d'une ou de plusieurs couches atomiques. Sur les plans {111}, la seule façon d'obtenir deux surfaces internes identiques est de retirer (au minimum) deux couches atomiques. Nous prendrons donc pour l'épaisseur d'un platelet {111} :

$$h_{\{111\}} = \left\| b_{\{111\}} \right\| + 3d_{222} \quad (\text{V.13})$$

où $d_{(222)}$ est la distance interplanare (222). Cette structure est confortée par les résultats *ab-initio* issus de la littérature [Bilteanu & Crocombette, 2011; David et al., 2009].

Par analogie, nous supposons que l'épaisseur d'un platelet {001} est de :

$$h_{\{001\}} = \|b_{\{001\}}\| + 3d_{004} \quad (V.14)$$

où $d_{(004)}$ est la distance interplanaire (004). D'après les mesures du vecteur de Burgers à température ambiante, $b_{\{001\}}^{T_0} \approx d_{004}$ et $b_{\{111\}}^{T_0} \approx d_{222}$, les épaisseurs des platelets sont donc de :

$$\begin{cases} h_{\{001\}} \approx 4d_{004} = a_{Si} \\ h_{\{111\}} \approx 4d_{222} = 2 \frac{a_{Si}}{\sqrt{3}} \end{cases} \quad (V.15)$$

V.2.2.4 Nombre de molécules de dihydrogène et de lacunes dans un platelet

Le nombre de molécules de dihydrogène contenu dans un platelet peut être estimé en connaissant son volume et sa pression. Le gaz étant soumis à une pression considérable de l'ordre de plusieurs GPa à l'intérieur des platelets [Grisolia, 2000; Muto et al., 1995], son comportement ne peut pas être décrit par l'équation des gaz parfait. Il faut donc s'appuyer sur des études qui décrivent le comportement de l'hydrogène dans des conditions extrêmes. La Figure V-7 représente les variations du volume molaire et de sa concentration en fonction de sa pression à température ambiante [Liebenberg, Mills, & Bronson, 1978; Shimizu, Brody, Mao, & Bell, 1981].

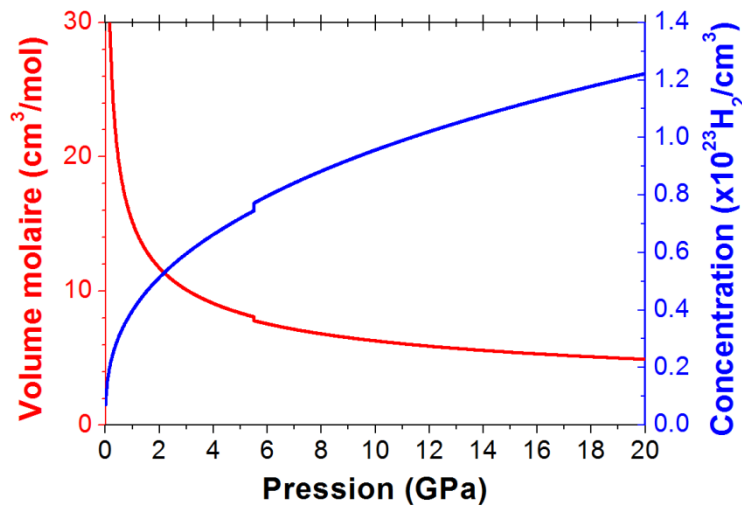


Figure V-7 Variations du volume molaire et de la concentration de H_2 en fonction de la pression à une température de 294K (d'après [Shimizu et al., 1981]).

Compte tenu des fortes pressions auxquels est soumis le gaz dans les platelets [Grisolia, 2000; Muto et al., 1995], une valeur de la concentration du dihydrogène (ρ_{H_2}) de l'ordre de 1×10^{23} molécules/cm³ semble raisonnable.

Connaissant le volume d'un platelet et la concentration des molécules de dihydrogène ρ_{H_2} dans les platelets, le nombre de molécules piégées dans un platelet de rayon R peut s'écrire :

$$N_{H_2} = h_{\{001\}} \pi R^2 \rho_{H_2} \quad \text{platelets } \{001\} \quad (V.16)$$

$$N_{H_2} = h_{\{111\}} \pi R^2 \rho_{H_2} \quad \text{platelets } \{111\} \quad (V.17)$$

où $h_{\{001\}}$ et $h_{\{111\}}$ sont les épaisseurs définies au (V.2.2.3).

De plus, si deux plans consécutifs sont enlevés pour former un platelet de rayon R, alors le nombre de lacunes qu'il contient est égal au produit de sa surface par la densité des atomes dans les plans (004) pour un platelet {001} et (222) pour un platelet {111} :

$$N_V = 2\pi R^2 \rho_{Si} d_{(004)} \quad \text{platelets } \{001\} \quad (V.18)$$

$$N_V = 2\pi R^2 \rho_{Si} d_{(222)} \quad \text{platelets } \{111\} \quad (V.19)$$

où $d_{(004)}$ et $d_{(222)}$ sont les distances interplanaires (004) et (222), et ρ_{Si} la concentration des atomes de silicium ($5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$).

À température ambiante, le rapport entre le nombre de molécules de dihydrogène et de lacunes qui composent un platelet est de :

$$\left(\frac{N_V}{N_{H_2}} \right) = \frac{d_{(004)}}{4d_{(004)}} \quad \text{platelets } \{001\} \quad (V.20)$$

$$\left(\frac{N_V}{N_{H_2}} \right) = \frac{d_{(222)}}{4d_{(222)}} \quad \text{platelets } \{111\} \quad (V.21)$$

Ou simplement :

$$N_{H_2} = 4N_V \quad \text{platelets } \{001\} \text{ et } \{111\} \quad (V.22)$$

Il y a donc environ quatre fois plus de molécules d'hydrogène que de lacunes dans un platelet.

V.2.3 Energie libre de Gibbs d'un platelet d'hydrogène

La variation d'énergie libre de Gibbs ΔG du système consécutive à la formation d'un platelet à partir d'hydrogène, de lacunes et d'un précurseur d'énergie G_0 , correspond à l'ensemble des variations énergétiques entraînées par la formation d'un platelet dans le cristal :

$$\Delta G = E_{Surf} - E_{\Delta H} + \delta W_{el} - G_0 \quad (V.23)$$

où E_{Surf} est l'énergie de la surface interne, $E_{\Delta H}$ est le gain d'énergie lié à la variation d'enthalpie des constituants du précipité et δW_{el} est la variation de l'énergie élastique consécutive à la formation d'un platelet.

V.2.3.1 Energie des surfaces internes d'un platelet

L'énergie de surface interne d'un platelet est égale au travail réversible nécessaire à la création d'une surface d'aire unité lorsque les potentiels chimiques, la température et le volume sont maintenus constants. Puisque les deux surfaces internes d'un platelet sont passivées, cette énergie s'écrit :

$$E_{Surf} = 2\pi R^2 \Gamma_{\{hkl\}} \quad (V.24)$$

où $\Gamma_{\{hkl\}}$ est la tension superficielle et caractérise le mécanisme de passivation des surfaces interne d'un platelet. La tension superficielle d'un plan $\{hkl\}$ peut s'exprimer à partir de la tension superficielle par liaison γ_{Si-H} et de la densité des liaisons dans le plan considéré $\rho_{\{hkl\}}$:

$$\Gamma_{\{hkl\}} = \gamma_{Si-H} \rho_{\{hkl\}} \quad (V.25)$$

La valeur de γ_{Si-H} ne peut pas être obtenue directement par l'expérience. En revanche, les densités de liaisons pendantes dans les plans $\{hkl\}$ peuvent être aisément évaluées.

Dans les plans $\{111\}$, l'empilement des atomes se fait à partir de bi-plans « A » et « B » (Figure V-8).

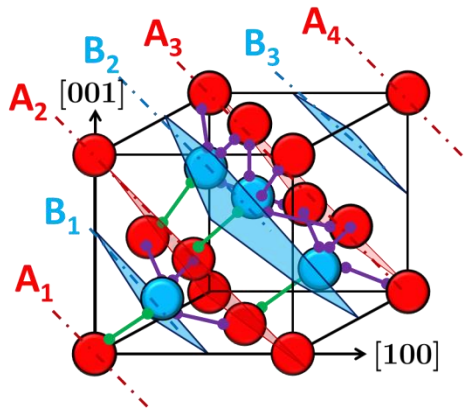


Figure V-8 Schéma de la maille de silicium permettant de mettre en évidence les plans $\{111\}$.

Sur les plans « B », chaque atome forme une liaison avec un atome du plan qui le précède et trois liaisons avec les atomes du plan qui le succède. Le système cherche à minimiser le nombre de liaisons par unité de surface, par conséquent, la densité des liaisons dans le plan {111} est de :

$$\rho_{\{111\}} = \frac{4}{a_{Si}^2 \sqrt{3}} \quad (V.26)$$

L'empilement des atomes dans les plans {001} (Figure V-9) se fait par une succession de quatre plans « A », « B », « C » et « D ». Lorsqu'un plan est retiré (par exemple le plan B), alors le plan adjacent (A ou C) fournit 4 liaisons pendantes pour une surface de a_{Si}^2 :

$$\rho_{\{001\}} = \frac{4}{a_{Si}^2} \quad (V.27)$$

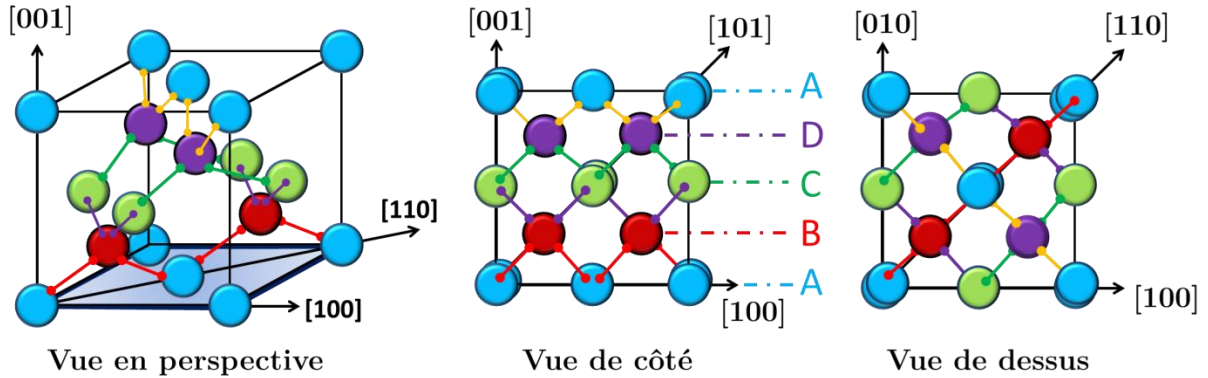


Figure V-9 Représentations des plans {001} de la maille de silicium en perspective et selon deux coupes.

V.2.3.2 Variation de l'enthalpie

L'entrée d'hydrogène moléculaire dans un platelet s'accompagne d'une variation de l'enthalpie du système. Ce terme représente la force motrice de la formation des platelets, et correspond à la somme des variations de l'enthalpie des molécules de dihydrogène (ΔH^{H_2}) et des lacunes (ΔH^V) qui composent le platelet. Pour un platelet contenant N_{H_2} molécules d'hydrogène et N_V lacunes, la variation de l'enthalpie est donc de :

$$E_{\Delta H} = N_{H_2} \Delta H^{H_2} + N_V \Delta H^V \quad (V.28)$$

Nous pouvons définir un terme ΔH comme la variation moyenne de l'enthalpie lors de l'adjonction simultanée de molécules d'hydrogène et de lacune(s) :

$$\Delta H = \Delta H^{H_2} + \left(\frac{N_V}{N_{H_2}} \right) \Delta H^V \quad (V.29)$$

Ce qui permet d'écrire la variation d'enthalpie $E_{\Delta H}$ seulement en fonction de ce terme ΔH et du nombre de molécules d'hydrogène N_{H_2} dans le platelet :

$$E_{\Delta H} = N_{H_2} \Delta H \quad (V.30)$$

Le terme ΔH est à priori inconnu.

V.2.3.3 *Energie élastique d'un platelet*

Un platelet génère une contrainte qui déforme le cristal environnant et stocke ainsi de l'énergie élastique. Dans le cas d'une dislocation, cette énergie est appelée « Auto-énergie » (ou *Self-Energy*). Pour une boucle circulaire de type prismatique contenue dans un cristal isotrope, elle s'écrit [Kroupa, 1960] :

$$W_{el} \approx \frac{R \mu b^2}{2(1-\nu)} \left(\ln \left(\frac{8R}{r_0} \right) - 1 \right) \quad (V.31)$$

où R désigne le rayon de la dislocation, b son vecteur de Burgers, tandis que μ et ν sont les constantes élastiques de cisaillement et de Poisson, respectivement. Le rayon r_0 est un rayon fictif permettant de délimiter le cœur de la dislocation et qui correspond à une fraction du vecteur de Burgers. Nous choisirons ici d'utiliser $r_0 \approx b/3$. La valeur de r_0 a peu d'impact sur la valeur de l'énergie élastique puisque r_0 est à l'intérieur du logarithme. Par contre, la dépendance en b^2 rend cette énergie très sensible à une variation du vecteur de Burgers.

Enfin, nous ferons ici l'approximation que le cristal de silicium est isotrope et nous utiliserons donc les constantes élastiques moyennes $\langle \mu \rangle$ et $\langle \nu \rangle$ calculées dans le chapitre II. L'expression de l'énergie élastique d'un platelet peut alors être réécrite :

$$W_{el} \approx \frac{R \langle \mu \rangle b^2}{2(1 - \langle \nu \rangle)} \ln \left(\frac{24R}{eb} \right) \quad (V.32)$$

V.2.3.4 *Action d'une contrainte externe sur un platelet*

Une contrainte externe appliquée sur un platelet modifie le champ de déformation qu'il génère. L'énergie élastique du platelet est donc elle aussi modifiée par l'application de cette contrainte. Cette énergie élastique supplémentaire W_σ résulte du travail d'une force par unité de longueur (F_{PK}) et décrit l'action d'une contrainte σ de direction quelconque sur un platelet caractérisé par un pseudo vecteur de Burgers [Peach & Koehler, 1950]. Elle s'écrit :

$$W_\sigma = - \int_0^R F_{PK} 2\pi R dR \quad (V.33)$$

La force par unité de longueur F_{PK} est définie comme :

$$F_{PK} = \tau b \quad (V.34)$$

où τ est le cisaillement résolu de la contrainte et b le vecteur de Burgers.

Si la contrainte considérée est uniaxiale, alors λ est défini comme l'angle qui sépare la direction de la contrainte de la direction de glissement et Φ comme l'angle entre la direction normale au plan de la dislocation et la contrainte (Figure V-10). Pour une dislocation, le cisaillement résolu est égal à la projection de la contrainte σ dans le plan de glissement. Pour un platelet, la direction de « glissement » est confondue avec la normale au plan de celui-ci ($\lambda=\Phi$).

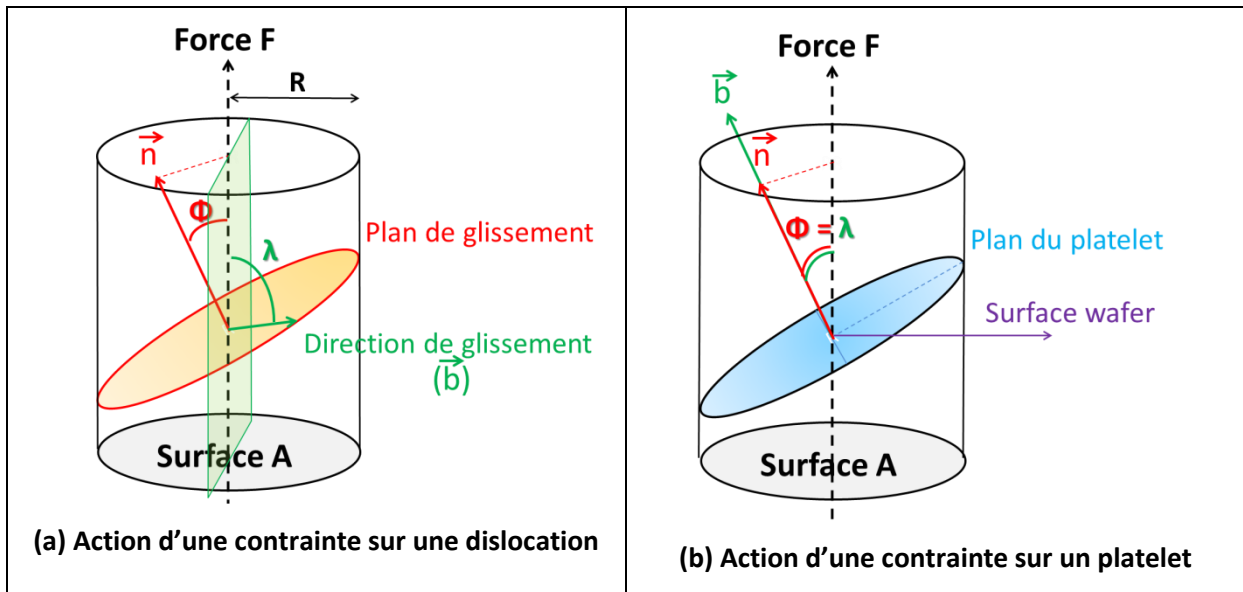


Figure V-10 Description schématique de l'action d'une contrainte quelconque σ orientée dans la direction de l'axe du cylindre et agissant (a) sur le système de glissement d'une dislocation (b) sur un platelet d'hydrogène.

En utilisant la définition de la contrainte ($\sigma = F/A$), nous pouvons calculer le cisaillement résolu comme le rapport de la composante de la force F dans la direction de glissement ($F' = F \cos(\lambda)$) par la section du cylindre dans le plan de glissement. Puisque la section d'un cylindre est une ellipse d'aire $A' = A/\cos(\Phi)$, le cisaillement résolu s'écrit :

$$\tau = \frac{F'}{A'} = \cos(\lambda) \cos(\phi) \sigma \quad (V.35)$$

Pour des raisons historiques, le terme $\cos(\lambda) \cos(\phi)$ est appelé « facteur de Schmid » [Schmid & Boas, 1935]. Dans le cas d'un platelet, $\lambda=\Phi$, ce qui permet de réécrire F_{PK} comme :

$$F_{PK} = \tau b = \cos^2(\lambda) \sigma b \quad (V.36)$$

Ce terme peut être généralisé pour un système sollicité par plusieurs contraintes uni-axiales. Pour cela, il faut calculer la résultante des projections de toutes les contraintes dans la direction du vecteur de Burgers. La contrainte résolue est alors obtenue en faisant le produit entre le tenseur des contraintes et le vecteur unitaire orienté dans la direction du vecteur de Burgers (\vec{n}) :

$$\tau = \sigma_{kk} n_k n_k \quad (V.37)$$

Lorsque l'hydrogène est introduit par implantation ionique, il y a apparition d'une contrainte compressive dans les plans parallèles à la surface. Dans ce cas, le tenseur des contraintes se limite à deux composantes σ_{xx} et σ_{yy} . Pour éviter de passer par le produit décrit plus haut, nous pouvons simplement orienter le tenseur des contraintes dans une direction colinéaire à la projection du vecteur de Burgers dans le plan (σ_b dans la Figure V-11). Pour cela, il suffit d'effectuer une rotation d'un angle α autour de l'axe z. L'expression de τ se résume alors à un seul terme.

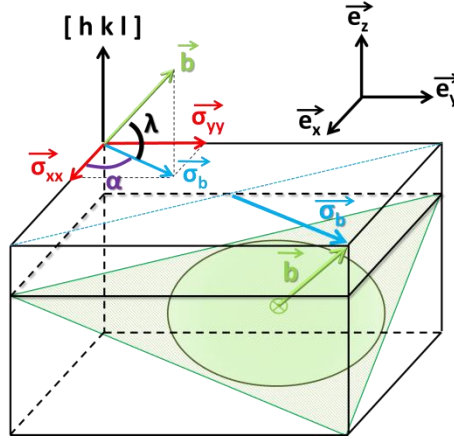


Figure V-11 Description de la composante de la contrainte σ_b dans la direction définie par la projection du vecteur de Burgers dans le plan (hkl) pour un plateau quelconque.

Dans le cas d'un wafer (001), les composantes de la contrainte sont indépendantes de la direction considérée, nous avons donc $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_b$. L'énergie élastique générée par l'application d'une contrainte externe est égale au travail de la force F_{PK} :

$$W_\sigma = - \int_0^R F_{PK} 2\pi R dR = -\pi R^2 \cos^2(\lambda) b \sigma_b \quad (V.38)$$

Ainsi cette relation prédit qu'une contrainte compressive ($\sigma_b < 0$) dans le plan (001) constitue une barrière à la formation et à la croissance des platelets (010), (001) et {111} comme observé après implantation d'hydrogène. À l'opposé, si cette contrainte est en tension dans le plan, comme dans des couches hétéroépitaxiées, cette énergie favorise la nucléation de ces platelets [Pitera & Fitzgerald, 2005].

V.2.3.5 Energie libre de Gibbs des variants des platelets

Finalement, la variation de l'énergie de Gibbs du système, consécutive à la formation d'un variant (hkl) de rayon R, s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta G_{(hkl)} &= E_{Surf} - E_{\Delta H} + \delta W_{el} - G_0 + \delta W_{\sigma} \\ \Delta G_{(hkl)} &= \pi R_{(hkl)}^2 (2\gamma_{Si-H}\rho_{\{hkl\}} - h_{\{hkl\}}\rho_{H_2}\Delta H - b_{\{hkl\}}\sigma_b \cos^2(\lambda_{(hkl)})) \\ &\quad + \frac{R_{(hkl)}\mu b_{\{hkl\}}^2}{2(1-\nu)} \ln\left(\frac{24R_{(hkl)}}{eb_{\{hkl\}}}\right) - G_0\end{aligned}\quad (V.39)$$

L'énergie de Gibbs ΔG^* , consécutive à la formation d'un variant (hkl) de rayon critique, s'écrit donc :

$$\begin{aligned}\Delta G_{(hkl)}^* &= \pi R_{(hkl)}^{*2} (2\gamma_{Si-H}\rho_{\{hkl\}} - h_{\{hkl\}}\rho_{H_2}\Delta H - b_{\{hkl\}}\sigma_b \cos^2(\lambda_{(hkl)})) \\ &\quad + \frac{R_{(hkl)}^*\mu b_{\{hkl\}}^2}{2(1-\nu)} \ln\left(\frac{24R_{(hkl)}^*}{eb_{\{hkl\}}}\right) - G_0\end{aligned}\quad (V.40)$$

où le rayon critique $R_{(hkl)}^*$ s'obtient lorsque la dérivée de ΔG est nulle :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial R}(\Delta G) &= 0 \\ \Rightarrow R_{(hkl)}^* &= \frac{\frac{\mu b_{\{hkl\}}^2}{2(1-\nu)} \ln\left(\frac{24R^*}{eb_{\{hkl\}}}\right)}{2\pi(h_{\{hkl\}}\rho_{H_2}\Delta H + b_{\{hkl\}}\sigma_b \cos^2(\lambda_{(hkl)}) - 2\gamma_{Si-H}\rho_{\{hkl\}})}\end{aligned}\quad (V.41)$$

En l'absence de contrainte, les variants appartenant à une même famille sont dits dégénérés, puisque tous les termes décrivant leurs énergies sont les mêmes (E_{Surf} , $E_{\Delta H}$, δW_{el} et G_0) : les variants appartenant à la famille {111} ont une dégénérescence de 4 tandis que les variants appartenant à la famille {001} ont une dégénérescence de 3.

Dès lors qu'une contrainte est appliquée, les énergies ΔG^* des variants appartenant à une même famille peuvent être différentes et il peut alors y avoir une levée partielle de la dégénérescence de ces variants. Les énergies de certains variants peuvent rester identiques s'ils forment le même angle avec la direction d'application de la contrainte. Ils sont alors dits « équivalents ». Par exemple, dans le wafer (001), lors de l'application d'une contrainte compressive dans les plans parallèles à la surface, les 4 variants {111} sont équivalents. Le variant (100) et le variant (010) sont également équivalents. Il existe donc trois groupes de variants non équivalents dans cette plaque : le premier est constitué du variant (001), le second des variants (010) et (100) et le troisième des variants (111), (-111), (1-11) et (11-1).

L'occurrence d'un variant (hkl) ($\rho_{(hkl)}$), c'est-à-dire le nombre de platelets de type (hkl) par rapport au nombre total de platelets formés à une température T lorsqu'une contrainte σ_b est appliquée, est reliée au niveau d'énergie $\Delta G_{(hkl)}^*$ (V.2.1) :

$$\rho_{(hkl)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(hkl)}^*}{kT}\right) \quad (V.42)$$

Ainsi, si nous connaissons les valeurs des occurrences $\rho_{(hkl)}$ des différents variants des platelets formés sous l'application d'une contrainte σ_b , alors les niveaux d'énergie ΔG^* associés à chaque variant et les termes G_0 , ΔH , γ_{Si-H} peuvent être déterminés via la résolution d'un système d'équations multiples formé par l'ensemble des expressions (V.40), (V.41) et (V.42) associées à chaque variant. Puisque le système est à trois inconnues G_0 , ΔH et γ_{Si-H} , il faut connaître au moins les occurrences de trois variants non équivalents.

La mesure des occurrences de variants non équivalents supplémentaires ainsi que les variations des occurrences obtenues pour des contraintes différentes permettent d'obtenir des équations redondantes. Ces équations supplémentaires vont permettre de contraindre d'avantage le système d'équation. Pour obtenir un maximum d'informations expérimentales sur les occurrences des platelets, il faut générer plusieurs distributions de platelets en modulant la direction ou l'amplitude de la contrainte appliquée. La contrainte étant générée dans les plans parallèles à la surface et les platelets toujours formés selon les plans {001} et {111}, le fait de changer l'orientation du wafer permet de modifier la direction d'application de la contrainte. En modifiant la dose, nous pouvons obtenir des concentrations d'hydrogène plus élevées, et donc des contraintes compressives plus fortes.

V.3 Mesures des occurrences des platelets

Lors d'une implantation d'hydrogène, une contrainte est générée dans les plans parallèles à la surface qui dépend de la concentration d'hydrogène implanté, et donc de la profondeur dans le cristal. Les occurrences des platelets doivent donc dépendre de la profondeur considérée. Pour cette raison, nous menons une étude statistique de la distribution en profondeur des populations de platelets à partir d'images TEM d'échantillons observés en section transverse.

V.3.1 Protocole expérimental

Nous avons implanté des wafers de silicium (001), (113), (112) et (111) à 37keV avec des doses d'hydrogène de $1.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ et $3.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Tous les wafers sont recouverts d'un oxyde thermique de 145nm avant implantation. Chaque dose d'hydrogène est implantée simultanément dans quatre échantillons provenant des quatre wafers. Ces échantillons sont ensuite recuits ensemble sous azote dans un four classique à 350°C pendant 3 minutes.

Les concentrations des platelets (et leurs occurrences) sont calculées à chaque profondeur comme la moyenne du nombre de platelets contenus dans des tranches d'épaisseur de 10 ou 20 nm selon la statistique désirée, et la profondeur assignée à un platelet est définie par la position de son centre.

V.3.2 Variants équivalents et non équivalents

Par définition, les variants équivalents ont la même occurrence. Nous déterminons donc ici les variants équivalents au sein de chaque wafer.

La Figure V-12 montre l'orientation des différents variants de la famille {001} au sein des wafers (001), (113), (112) et (111).

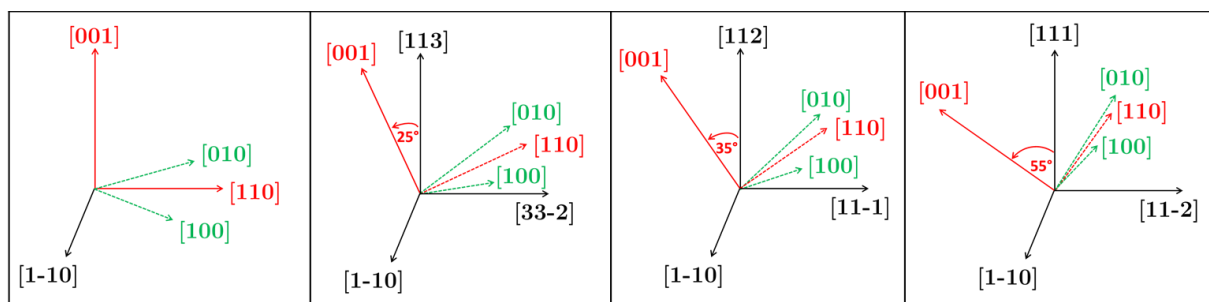


Figure V-12 Orientation des variants de la famille {001} lors d'une rotation de 0°, 25°, 35° et 55° autour de l'axe [1-10]. Chaque rotation permet d'orienter parallèlement à l'axe vertical les vecteurs [001], [113], [112] et [111], respectivement.

Dans le wafer (001), seuls le variant (100) et le variant (010) sont équivalents. Il existe donc deux variants non équivalents au sein de la famille {001}.

Dans les wafers (113) et (112), seuls le variant (100) et le variant (010) sont équivalents. Il existe donc également deux variants non équivalents au sein de la famille {001}.

Dans le wafer (111), les 3 variants $\{001\}$ sont équivalents.

La Figure V-13 montre l'orientation des différents variants de la famille {111} dans les wafers (001), (113), (112) et (111).

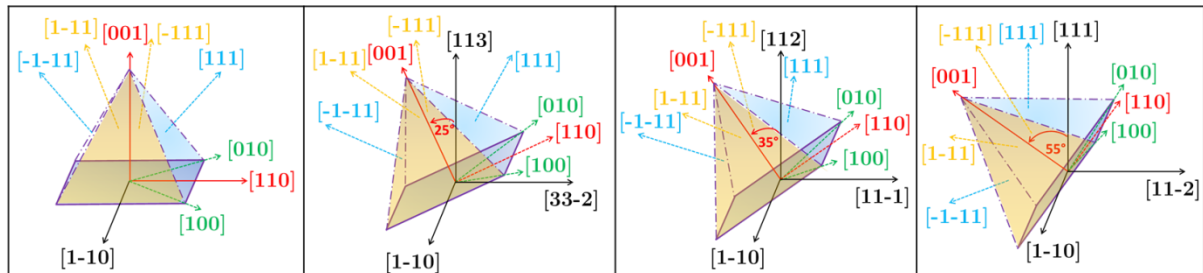


Figure V-13 Orientation des variants de la famille $\{111\}$ lors d'une rotation de 0° , 25° , 35° , 55° et 90° autour de l'axe $[1-10]$. Chaque rotation permet d'orienter parallèlement à l'axe vertical les vecteurs $[001]$, $[113]$, $[112]$ et $[111]$, respectivement.

Dans le wafer (001), les 4 variants $\{111\}$ sont équivalents.

Dans les wafers (113) et (112), les variants (-111) et (1-11) sont équivalents. Les variants (111) et (11-1) ne sont eux équivalents à aucun autre variant. Il existe donc trois variants non équivalents au sein de la famille {111}.

Dans le wafer (111), les variants (-111), (1-11) et (11-1) sont équivalents, mais pas le variant (111). Il existe donc deux variants non équivalents au sein de la famille {111}.

Le Tableau V-1 résume les différents variants équivalents dans les 4 plaques en fonction de l'angle λ (complémentaire de l'angle entre le vecteur de Burgers et la direction normale au wafer). Plus cet angle est faible, plus l'interaction entre le variant et la contrainte est forte.

Wafer (001)		Wafer (113)		Wafer (112)		Wafer (111)	
Variant	λ (°)	Variant	λ (°)	Variant	λ (°)	Variant	λ (°)
(0 0 1)	90	(0 0 1)	65	(1 1 1)	70	(1 1 1)	90
($\bar{1}$ 1 1) (1 $\bar{1}$ 1) (1 1 $\bar{1}$) (1 1 1)	35	(1 1 1)	60	(0 0 1)	55	(1 0 0) (0 1 0) (0 0 1)	35
(1 0 0) (0 1 0)	0	($\bar{1}$ 1 1) (1 $\bar{1}$ 1)	31	($\bar{1}$ 1 1) (1 $\bar{1}$ 1)	28	($\bar{1}$ 1 1) (1 $\bar{1}$ 1) (1 1 $\bar{1}$)	20
		(1 0 0) (0 1 0)	18	(1 0 0) (0 1 0)	24		
		(1 1 $\bar{1}$)	10	(1 1 $\bar{1}$)	0		

Tableau V-1 Variants non équivalents et angle λ des wafers (001), (113), (112) et (111).

V.3.3 Avant recuit : complexes précurseurs disponibles

La Figure V-14 montre les spectres Raman obtenus sur l'ensemble des échantillons implantés à $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ avant recuit.

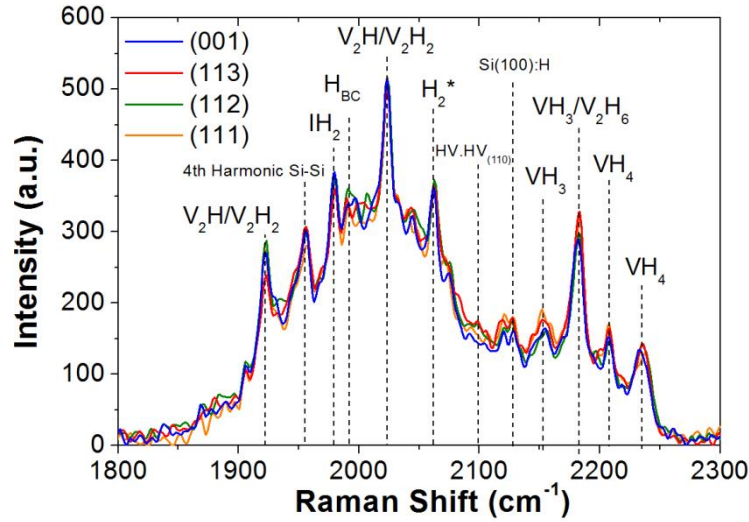


Figure V-14 Spectres Raman des substrats (001), (113), (112) et (111) implantés par hydrogène à 37keV et $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

Les quatre spectres obtenus montrent des signatures Raman des complexes formés très similaires en position et en amplitude. Ces résultats indiquent que le nombre et le type des germes initialement disponibles sont les mêmes quelle que soit l'orientation du cristal. Les conditions initiales devant permettre la formation des platelets pendant un recuit ultérieur sont donc les mêmes pour les quatre wafers.

V.3.4 Après recuit : occurrences des variants des platelets d'hydrogène

V.3.4.1 Conditions d'observation des platelets

Les platelets sont visualisés avec un maximum de contraste lorsque ceux-ci sont observés « debout » (le long de leur tranche) en condition hors Bragg légèrement défocalisé [Grisolia, 2000]. Pour que la section du plan d'un platelet (uvw) à imager soit contenue dans l'axe de zone [hkl], il faut que la direction [hkl] et la direction normale au plan du platelet [uvw] soient orthogonales :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{V.43})$$

Les conditions d'observations de chaque variant (uvw) dans l'axe de zone [hkl] sont résumées dans le Tableau V-2.








Variant (uvw)	Représentation	Condition d'observation selon l'axe de zone [hkl]
(1 0 0)		$h = 0$
(0 1 0)		$k = 0$
(0 0 1)		$l = 0$
$(\bar{1} 1 1)$		$k + l = h$
$(1 \bar{1} 1)$		$h + l = k$
$(1 1 \bar{1})$		$h + k = l$
$(1 1 1)$		$h + k = -l$

Tableau V-2 Conditions d'observation du variant (uvw) selon un axe de zone [hkl].

À l'aide de ce tableau, nous cherchons les axes de zone permettant d'observer simultanément le maximum de variants différents.

Pour les platelets de la famille {001}, il n'est pas possible d'observer à la fois les trois variants de type {001} ($h=k=l=0$). Toutefois, nous pouvons visualiser simultanément deux variants {001}, par exemple, lorsque $h=k=0$ (axes de zone $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$). Cependant, cette condition ne permet pas l'observation de variants {111}.

Pour les platelets de la famille {111}, il n'est pas possible d'observer simultanément ni trois ni quatre variants. Toutefois, il existe des directions permettant d'observer deux variants {111} simultanément. Par exemple, lorsque $l=0$ et $h=-k$ (axes de zone $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$), les variants $(\bar{1}\ 1\ 1)$ et $(1\ \bar{1}\ 1)$ sont visibles. Ces conditions permettent de plus de visualiser le variant $(0\ 0\ 1)$.

Pour visualiser un maximum de variants différents simultanément, il est donc judicieux d'utiliser les axes de zone de type $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ et $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$.

V.3.4.2 Observations par microscopie électronique en transmission

Pour visualiser l'ensemble des variants non équivalents de chaque wafer, trois axes de zone différents doivent être utilisés. Ces axes de zones et les variants qu'ils permettent d'observer sont résumés dans le Tableau V-3.

Section transverse	Axes de zone	Wafer (001)	Wafer (113)	Wafer (112)	Wafer (111)
Le long de [1-10]	$[1\bar{1}0]$	(111) (001)	(111) (001) $(11\bar{1})$	(111) (001) $(11\bar{1})$	(111) (001) $(11\bar{1})$
	$[100]$	(010)			
Le long de la normale à [1-10]	$[\bar{1}01]$		(010) $(1\bar{1}1)$	(010) $(1\bar{1}1)$	

Tableau V-3 Axes de zone utilisés pour observer les variants non équivalents au sein de chaque wafer.

Pour atteindre ces axes de zone, nous avons préparé chaque échantillon selon deux sections transverses, la première orientée le long de la direction [1-10], et la seconde, le long d'une direction du plan normal à la direction [1-10].

V.3.4.2.1 Wafer (001)

a. Dose de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$

La Figure V-15 montre deux images des platelets formés après implantation d'hydrogène à 37keV et $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ dans un wafer (001) et un recuit à 350°C de 3 minutes. L'échantillon est observé selon les axes de zone $[-110]$ et $[010]$.

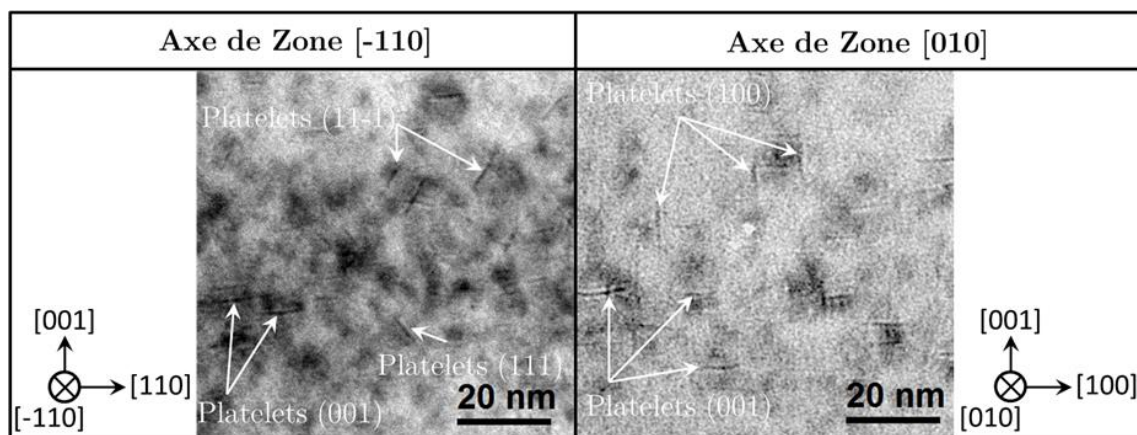


Figure V-15 Clichés TEM hors-Bragg défocusés des deux axes de zone $[-110]$ et $[010]$.

Selon l'axe de zone $[-110]$, nous observons les variants (11-1) et (111) qui sont équivalents. Sur cette même image, les variants (001), parallèles à la surface, sont visibles. Selon l'axe de zone $[010]$, nous observons toujours les variants (001), mais également les variants (100), perpendiculaires à la surface. Les variants (1-11), (-111) et (100) ne sont pas observables sur ces images.

La densité totale des platelets, intégrées sur la profondeur, est de $(3.7 \pm 0.8) \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$. Le diamètre moyen des platelets est de $(9 \pm 1) \text{nm}$ et semble indépendant du variant considéré. La Figure V-16 montre les variations de la concentration moyenne des différents variants non équivalents du wafer (001) en fonction de la profondeur.

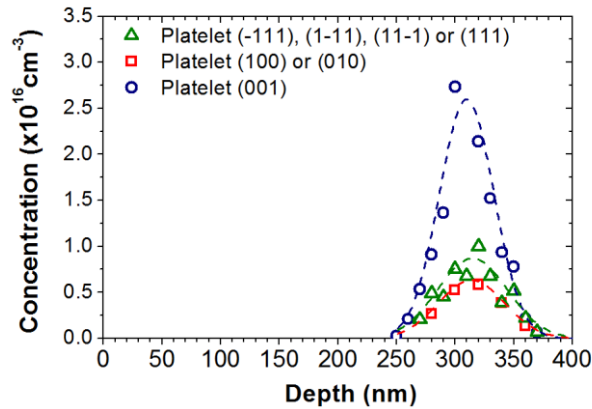


Figure V-16 Concentrations moyennes des différents variants des platelets en fonction de la profondeur pour une implantation d'hydrogène de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ à 37keV.

Les concentrations reportées sur ce graphe sont les concentrations d'un seul variant. Pour obtenir la concentration totale de tous les variants équivalents de type $\{111\}$, chacun de même occurrence, il faut donc multiplier la concentration reportée sur la figure par 4. De même, la concentration totale des variants (100) et (010) est obtenue en multipliant les concentrations de la figure par 2.

Ces concentrations traduisent la fréquence d'apparition de chaque variant dans les échantillons observés. Nous remarquons que le variant (001) possède l'occurrence la plus grande par rapport aux autres variants. À l'opposé, le variant (100) est le moins souvent observé. Cependant si nous considérons l'ensemble des platelets de la famille $\{111\}$ et l'ensemble des platelets de la famille $\{001\}$, nous obtenons des concentrations assez proches.

b. Dose de $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$

La Figure V-17 montre deux images des platelets observés selon les axes de zone $[-110]$ et $[010]$ dans le wafer (001) après une implantation d'hydrogène à une dose plus élevée ($3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) et après le même recuit.

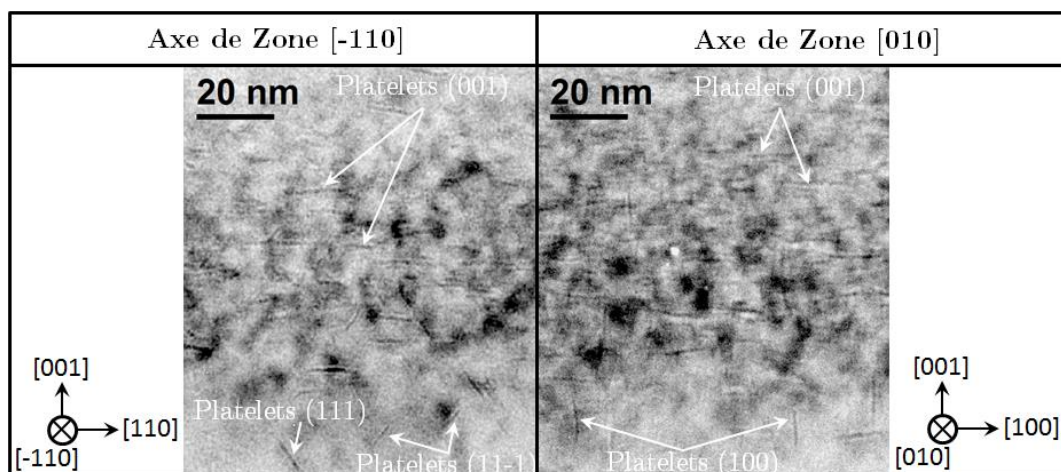


Figure V-17 Clichés TEM hors-Bragg défocalisés des deux axes de zone $[-110]$ et $[010]$.

La densité totale intégrée sur la profondeur des platelets augmente et atteint ici $(8.4 \pm 1.7) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Toutefois, le diamètre moyen reste de $(9 \pm 1) \text{ nm}$ et semble ici aussi indépendant du variant considéré. La Figure V-18 montre les variations de la concentration moyenne des différents variants des platelets en fonction de la profondeur.

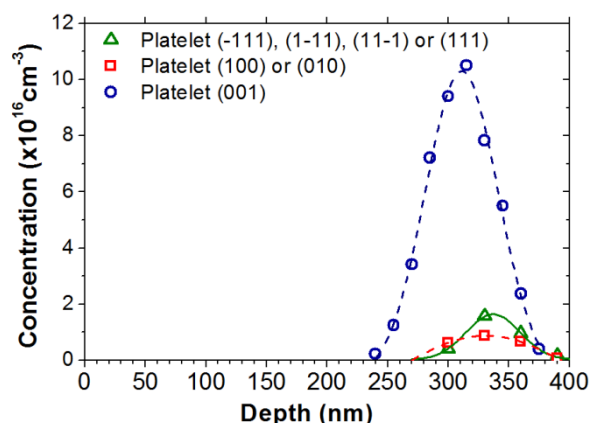


Figure V-18 Concentrations moyennes des différents variants des platelets en fonction de la profondeur pour une implantation d'hydrogène de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 37keV.

Pour cette dose, la concentration, et donc l'occurrence, du variant (001) est beaucoup plus grande que les autres. Les autres variants sont observés à des profondeurs plus grandes et sont donc décalés par rapport au pic de concentration d'hydrogène.

c. Occurrences des variants des platelets au sein du wafer (001)

Pour obtenir les axes de zones $[-110]$ et $[010]$, il faut incliner l'échantillon le long de l'axe $[001]$. Cette rotation entraîne une variation de l'épaisseur de la lame dans la direction observée. Ainsi, lorsque le nombre de platelets observés est faible (par exemple pour le variant (100) ou le variant (010) dans la plaque implantée à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), l'incertitude sur la valeur de la concentration estimée peut être grande. Pour cette raison, nous travaillerons par la suite en termes d'occurrences relatives

définies comme le nombre de platelets du variant (hkl) par rapport au nombre de platelets du variant (uvw), tous deux visibles sur la même image. Cette occurrence relative correspond par définition au rapport :

$$\rho_{(hkl)/(uvw)} = \frac{\rho_{(hkl)}}{\rho_{(hkl)} + \rho_{(uvw)}} \quad (\text{V.44})$$

où $\rho_{(hkl)}$ et $\rho_{(uvw)}$ sont les occurrences du variant (hkl) et du variant (uvw) comme défini dans (V.3). L'avantage est ici que, lorsque l'épaisseur de la lame observée est constante, l'occurrence relative ne dépend pas de l'épaisseur de la lame.

La Figure V-19 montre l'occurrence relative du variant (001) par rapport au variant (111) $\rho_{(001)/(111)}$, et l'occurrence relative du variant (010) par rapport au variant (001) $\rho_{(010)/(001)}$, mesurées dans le wafer (001) en fonction de la profondeur.

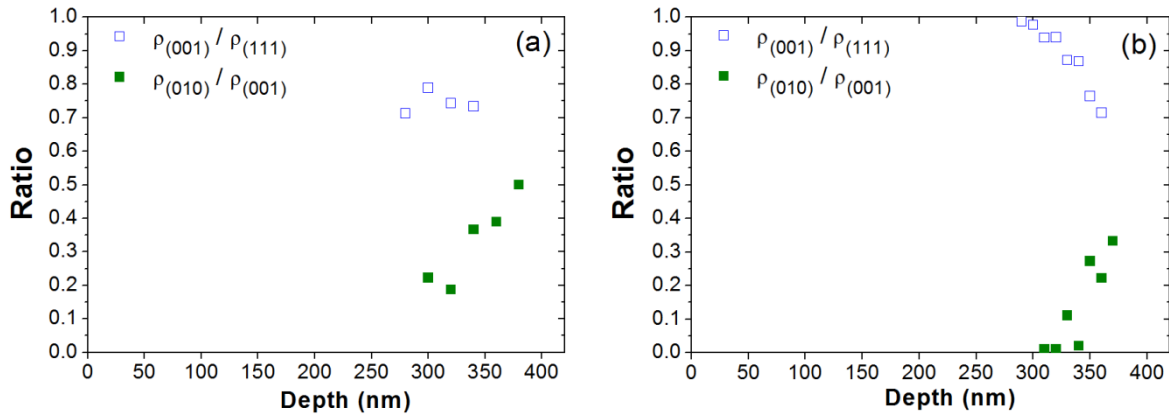


Figure V-19 Occurrences relatives du variant (001) par rapport au variant (111) et du variant (010) par rapport au variant (001) dans le wafer (001) en fonction de la profondeur pour une implantation d'hydrogène (a) de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et (b) de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (37keV).

Cette figure montre bien, comme attendu, que l'occurrence relative du variant (001) par rapport à celle du variant (111) augmente lorsque la dose implantée augmente (en bleu). De plus, l'occurrence relative du variant (010) par rapport à celle du variant (001) diminue lorsque la dose implantée augmente. Le variant (001) est donc formé en majorité dans les zones où la contrainte est la plus grande.

La somme des occurrences des platelets étant égale à 1, nous pouvons déduire directement les occurrences $\rho_{(hkl)}$ des différents variants des platelets au sein du wafer (001) à partir de la Figure V-19 et du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \rho_{(001)} + 2\rho_{(010)} + 4\rho_{(111)} = 1 \\ \rho_{(010)/(001)} = \frac{\rho_{(010)}}{\rho_{(001)} + \rho_{(010)}} \\ \rho_{(001)/(111)} = \frac{\rho_{(001)}}{\rho_{(001)} + \rho_{(111)}} \end{cases} \quad (V.45)$$

En résolvant ce système, nous avons tracé dans la Figure V-20 les occurrences des 3 variants non équivalents au sein du wafer (001).

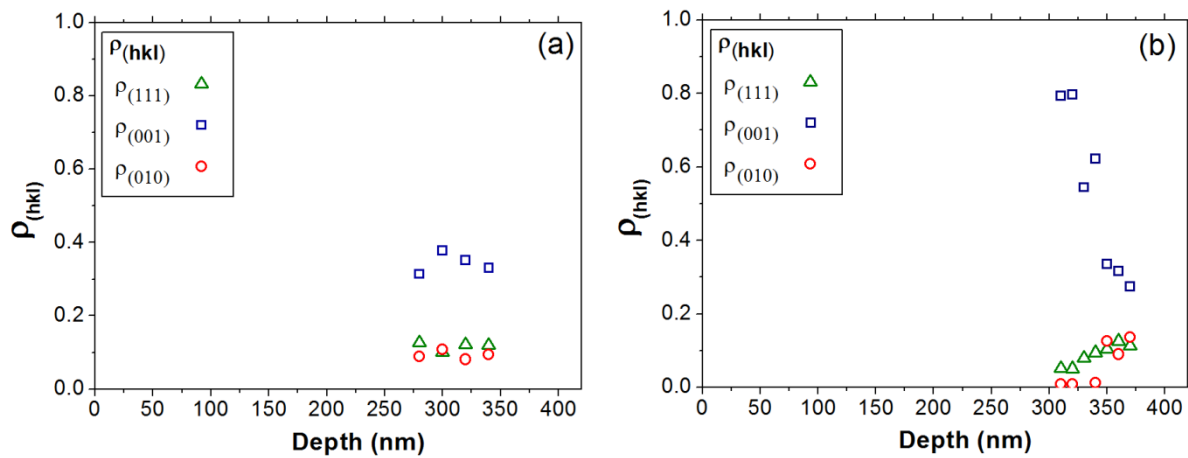


Figure V-20 Occurrences du variant (111), du variant (001) et du variant (010) dans le wafer (001) en fonction de la profondeur pour une implantation d'hydrogène (a) de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et (b) de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (37keV).

Ces deux figures donnent les mêmes informations que les précédentes, mais permettent aussi de comparer directement l'occurrence du variant (010) et l'occurrence du variant (111). Pour une dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, les occurrences de ces deux variants sont proches. Mais pour une dose de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, le variant (010) devient minoritaire devant le variant (111). Ainsi pour cette dose, nous pouvons hiérarchiser les occurrences des variants : l'occurrence du variant (001) est très grande, celle du variant (111) est petite et celle du variant (010) est très petite.

V.3.4.2.2 Wafers (113), (112) et (111)

Dans les autres wafers, le diamètre moyen des platelets est le même que dans le wafer (001) ($9 \pm 1 \text{ nm}$). De plus, les densités totales des platelets (tous variants et toutes profondeurs confondues) sont très voisines d'un wafer à l'autre, et ne dépendent que de la dose implantée ($(4.1 \pm 0.8) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et $(9.6 \pm 1.2) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Ces valeurs sont très proches de celles obtenues dans le wafer (001).

La Figure V-21 est un ensemble d'images des platelets visibles selon l'axe de zone $[-110]$ dans les échantillons implantés hydrogène à $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ (37keV) dans les wafers (001), (113), (112) et (111) et recuits à 350°C (3 minutes).

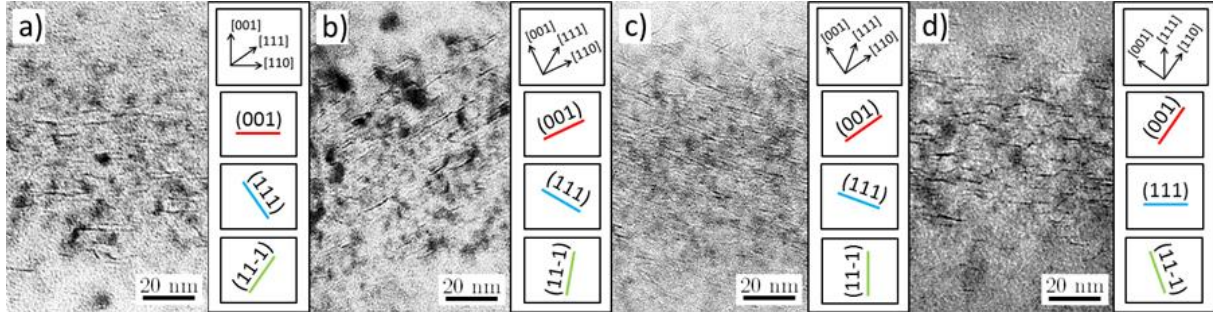


Figure V-21 Clichés TEM hors-Bragg défocalisés des wafers a) (001), b) (113), c) (112) et d) (111) dans l'axe de zone $[-110]$ pour une implantation d'hydrogène de $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ (37keV).

Cet axe de zone permet d'observer les variants (001), (111) et (11-1). Sur ces images, nous remarquons que le variant (001) est majoritaire dans les wafers (001) et (113). Alors que le variant (111) est majoritaire dans les wafers (112) et (111). Au sein du wafer (113), nous observons, malgré la majorité de variants (001), un mélange des variants (001) et (111). De même, au sein du wafer (112), malgré la majorité de variants (111), un mélange des variants (001) et (111) est visible. En revanche, le variant (11-1) n'est lui observé que dans le wafer (001), et très rarement dans les wafers (113), (112) et (111).

Dans les quatre plaques, la dose d'implantation étant la même, en première approximation, nous pouvons considérer que la contrainte appliquée dans le plan est du même ordre de grandeur, et que seul l'angle λ entre la contrainte et le vecteur de Burgers des variants, calculé dans le Tableau V-1, est différent. Les variants formés en majorité devraient donc être ceux dotés de la valeur de λ la plus grande au sein d'un même wafer.

C'est pourquoi, dans le wafer (001), le variant (001), parallèle à la surface, est très majoritaire. Dans le wafer (113), le variant (001) reste majoritaire. Dans le wafer (112), le variant (111) devient majoritaire. Et enfin, dans le wafer (111), le variant (111), devenu parallèle à la surface, est très majoritaire par rapport au variant (001). Ces variations montrent donc que les platelets sont préférentiellement formés dans les plans les moins inclinés par rapport à la surface du wafer.

L'observation des échantillons issus des substrats (112) et (113) ne révèle pas de platelets parallèles à la surface. Il n'existe donc pas de platelets de type $\{112\}$ ou $\{113\}$ pour définitivement clore le débat ouvert par plusieurs auteurs [Cerofolini et al., 1992; Reboredo, Ferconi, & Pantelides, 1999].

La visualisation de certains variants demandant d'incliner l'échantillon autour d'un axe contenu dans le plan parallèle à la surface du wafer, la profondeur « apparente » d'un platelet peut dépendre de sa position dans l'épaisseur de l'échantillon TEM. Pour cette raison, nous n'avons pas déterminé les concentrations ni les occurrences de chaque variant à chaque profondeur. Nous nous contentons donc ici d'étudier les occurrences relatives des variants visibles selon l'axe de zone $[-110]$ qui est commun à tous les wafers, ce qui ne nécessite pas d'incliner l'échantillon.

La statistique étant très faible sur les occurrences du variant (11-1), les occurrences relatives faisant intervenir ce variant n'ont pas été utilisées. La Figure V-22 rassemble donc les valeurs obtenues de l'occurrence relative du variant (001) par rapport au variant (111) $\rho_{(001)/(111)}$ en fonction de la profondeur, dans les substrats (001), (113), (112) et (111) pour une dose d'hydrogène de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

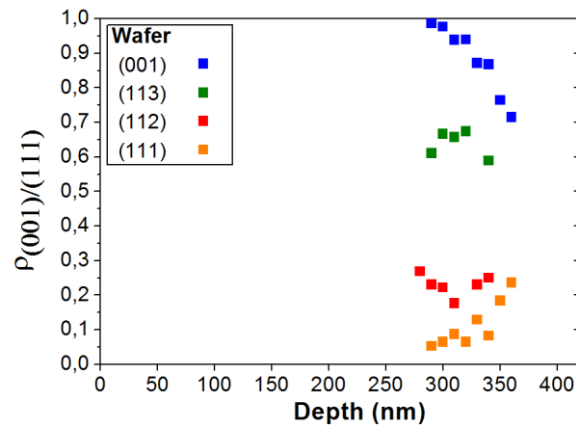


Figure V-22 Occurrences relatives du variant (001) par rapport au variant (111) dans les substrats (001), (113), (112) et (111) en fonction de la profondeur pour une implantation d'hydrogène de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (37keV).

Cette figure montre, de façon générale, que le variant majoritaire est celui dont l'angle λ est le plus grand, c'est-à-dire le variant (001) pour les wafers (001) et (113), et le variant (111) pour les wafers (112) et (111). Toutefois, la proportion du « second » variant le plus favorable est loin d'être négligeable pour les wafers (113) et (112). La différenciation des occurrences des variants est donc la plus marquée dans les wafers (001) et (111) en raison de l'absence de « concurrence ».

V.4 Détermination de l'énergie de Gibbs d'un platelet d'hydrogène

Comme évoqué précédemment, nous pouvons utiliser les distributions expérimentales des platelets pour déduire leurs énergies libres de Gibbs au moment de leur nucléation. Pour cela, nous devons identifier la contrainte compressive générée par l'implantation qui s'exerce sur ces platelets au moment de leur nucléation.

Une fois les distributions de la contrainte et les occurrences correspondantes des platelets formés sous cette contrainte déterminées en fonction de la profondeur, nous pouvons ajuster les paramètres G_0 , γ_{Si-H} et ΔH de façon à ce que les différences d'énergies de Gibbs des platelets permettent de décrire les occurrences observées expérimentalement.

V.4.1 Contrainte compressive dans les plans parallèles à la surface

D'après les résultats de spectroscopie Raman, les proportions entre les différents complexes sont les mêmes dans les plaques implantées à la même dose. La déformation moyenne de la maille relaxée de l'alliage « SiH » engendrée par la présence des complexes (ε_{xx}) est donc la même. Toutefois, en raison des constantes élastiques, la contrainte compressive qui s'exerce dans les plans parallèles à la surface est différente pour chaque substrat et ce même si les complexes présents à chaque profondeur sont les mêmes. De plus, la contrainte σ_b étant définie comme la contrainte dans la direction de la projection du vecteur de Burgers dans le plan du wafer, celle-ci peut être différente d'un platelet à l'autre au sein d'un même wafer.

Nous pouvons calculer la composante de la contrainte dans la direction du plan correspondant à la projection du vecteur de Burgers comme :

$$\sigma_b = \left(C_{11}^b + C_{12}^b - \frac{C_{13}^b(C_{13}^b + C_{23}^b)}{C_{33}^b} \right) \varepsilon_{xx} \quad (V.46)$$

où les constantes élastiques C_{ij}^b sont exprimées dans un repère de coordonnées défini par trois directions orthogonales ($\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$) : deux directions (\mathbf{x} et \mathbf{y}) appartenant au plan du wafer et dont l'une (\mathbf{x}) coïncide avec la projection du vecteur de Burgers dans le plan et une troisième direction (\mathbf{z}) normale au plan du wafer. L'expression de ε_{xx} en fonction de la concentration d'hydrogène définie au chapitre II, permet finalement de calculer la contrainte à chaque profondeur connaissant la distribution de la concentration d'hydrogène en fonction de la profondeur.

V.4.2 Calibration des paramètres intervenant dans l'énergie de Gibbs

Connaissant les occurrences et la contrainte compressive qui s'exerce dans la couche où les variants des platelets se sont formés, nous pouvons calibrer les paramètres G_0 , γ_{Si-H} et ΔH de façon à ce que les différences d'énergies de Gibbs entre ces variants, résultant de l'action de la contrainte, décrivent

les occurrences observées expérimentalement. Nous obtenons alors un unique couple de solution qui permet d'ajuster les valeurs expérimentales pour une température de recuit de 350°C :

$$\begin{cases} G_0 = 2.47 \pm 0.20 \text{ eV} \\ \gamma_{Si-H} = 0.49 \pm 0.22 \text{ eV/liaison} \\ \Delta H = 0.90 \pm 0.19 \text{ eV/molécule} \end{cases} \quad (\text{V.47})$$

Les barres d'erreurs sur les paramètres G_0 , γ_{Si-H} et ΔH sont liées aux incertitudes sur l'amplitude des vecteurs de Burgers proposés au paragraphe V.2.2.2 ($b_{\{001\}}=0.14\pm0.02\text{nm}$ et $b_{\{111\}}=0.16\pm0.03\text{nm}$). L'injection de vecteurs de Burgers de plus grandes amplitudes, tels que ceux proposés par *Grisolia et al.* ($b_{\{001\}}=0.6\text{nm}$) ou *Muto et al.* ($b_{\{111\}}=0.30\text{nm}$), ne permettent pas d'obtenir d'ajustement entre l'expérience et le modèle.

Dans les Figure V-23 et Figure V-24, nous avons superposé les occurrences obtenues par le modèle et les occurrences mesurées expérimentalement par TEM.

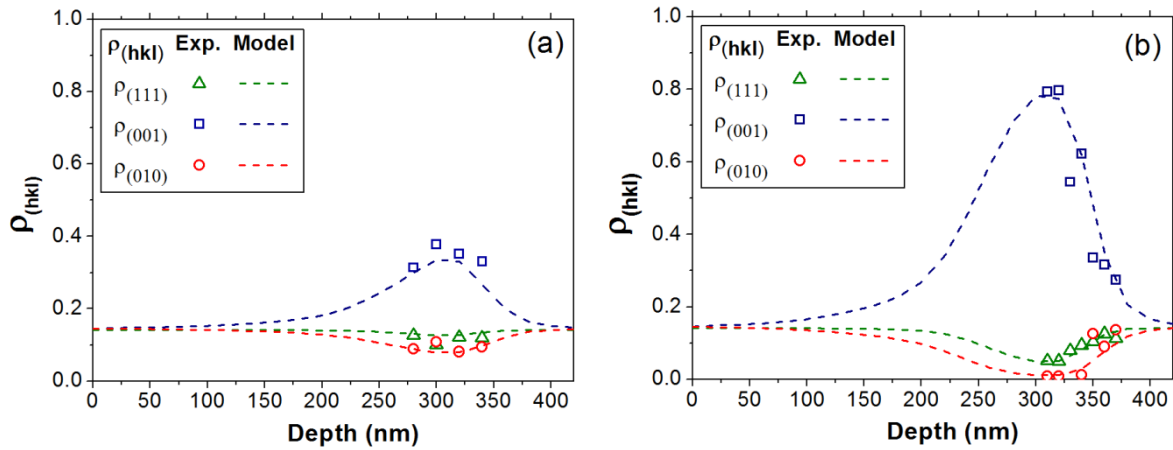


Figure V-23 Occurrences du variant (111), du variant (001) et du variant (010) au sein du wafer (001) en fonction de la profondeur pour une implantation d'hydrogène (a) de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (37keV) et (b) de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (37keV).

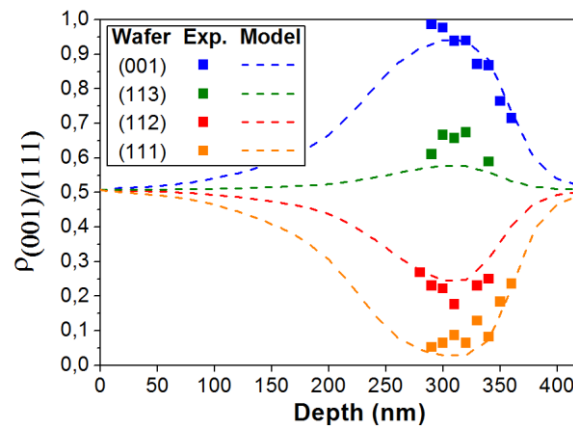


Figure V-24 Occurrences relatives des platelets (001) par rapport aux platelets (111) au sein des wafers (001), (113), (112) et (111) en fonction de la profondeur pour une implantation d'hydrogène de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (37keV).

Le modèle décrit bien les observations expérimentales et notamment les variations des occurrences au niveau du maximum de concentration d'hydrogène, lorsque la contrainte résultant de l'implantation est la plus forte.

V.4.3 Impact de la température de recuit

La température « réelle » à laquelle ont nucléé les platelets n'est pas connue avec précision. Compte tenu de l'inertie thermique du système (four et échantillon), les échantillons n'ont pas atteint immédiatement la température de consigne de 350°C. Les platelets ont donc vraisemblablement nucléé à une température plus basse comme en attestent plusieurs travaux [Muto et al., 1995; T. Poumeyrol, 1996]. Nous avons donc étudié l'impact de la température sur l'ajustement des paramètres G_0 , γ_{Si-H} et ΔH .

La gamme de températures balayée est de 150°C à 350°C. La Figure V-25 présente les variations obtenues pour chaque paramètre en fonction de la température.

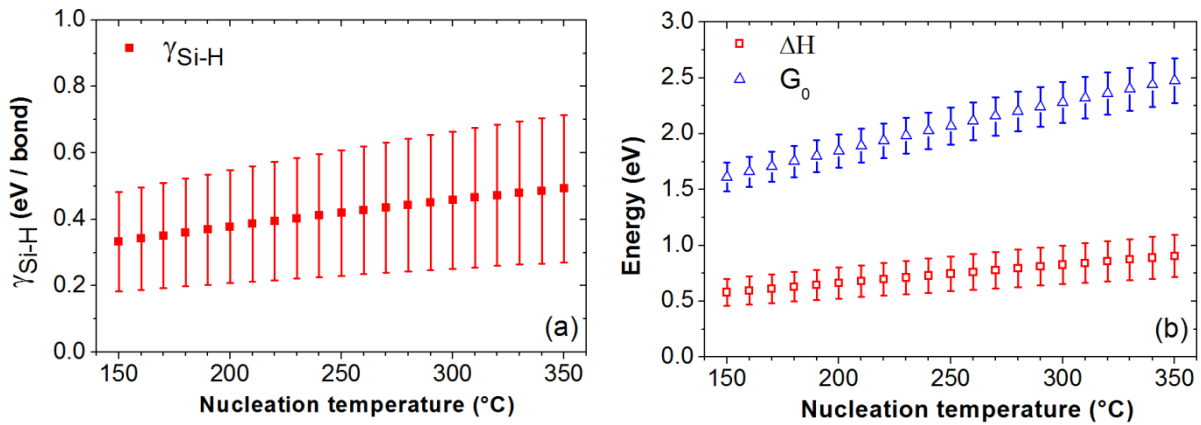


Figure V-25 Variations des constantes (a) γ_{Si-H} et (b) ΔH et G_0 en fonction de la température de nucléation.

À chaque température, les barres d'erreurs sont définies à partir des incertitudes sur l'amplitude du vecteur de Burgers ($b_{\{001\}}=0.14\pm0.02\text{nm}$ et $b_{\{111\}}=0.16\pm0.03\text{nm}$). Nous constatons que si la température « réelle » à laquelle se sont formés les platelets est plus basse que 350°C, les valeurs de G_0 , γ_{Si-H} et ΔH diminuent. Par exemple, si la nucléation a lieu à 150°C et non à 350°C, les valeurs de G_0 , γ_{Si-H} et ΔH sont environ 30% plus basses.

Ce cas extrême montre que si la température a un impact sur la détermination des paramètres de l'énergie de Gibbs (G_0 , γ_{Si-H} et ΔH), les variations introduites sont globalement plus faibles que celles liées à l'incertitude autour de l'amplitude du vecteur de Burgers, en particulier pour γ_{Si-H} et ΔH . L'impact de la température de recuit est donc intégré dans nos barres d'erreur.

V.4.4 Discussion

V.4.4.1 Energie du précurseur

L'ordre de grandeur de la valeur obtenue de l'énergie du complexe précurseur $G_0 = 2.47 \pm 0.20 \text{ eV}$ est tout à fait raisonnable. Toutefois, cette valeur ne permet pas d'identifier formellement ce complexe puisqu'elle dépend en partie de la température de recuit utilisée.

V.4.4.2 Rayon critique des platelets

La valeur du rayon critique d'un variant (hkl) peut être déduite en utilisant l'équation (V.41). En l'absence de contrainte nous obtenons un rayon critique de 0.22nm. Un tel platelet est composé d'un agglomérat d'environ cinq lacunes dont les extrémités sont passivées par des liaisons hydrogénées et remplies par une dizaine de molécules de dihydrogène.

L'application d'une contrainte compressive peut augmenter la valeur de ce rayon. Par exemple, dans le wafer (001), le variant (010) voit son rayon critique atteindre 0.24 nm lorsque la contrainte compressive est de 1 GPa. Le rayon critique est donc pratiquement indépendant de la contrainte dans la couche implantée.

V.4.4.3 Tension superficielle des surfaces internes d'un platelet

Le coût énergétique permettant la formation d'une liaison Si-H sur la surface interne d'un platelet est donc de $\gamma_{Si-H} = 0.49 \pm 0.2 \text{ eV}$ par liaison. Puisque la réaction directe de passivation des liaisons pendantes représente un gain d'énergie pour le système, ce terme positif implique que la formation de liaisons Si-H requiert un surcout énergétique. Cette énergie ne peut provenir que du coût imposé par la dissociation des molécules de dihydrogène entrant dans le platelet. La tension superficielle γ_{Si-H} est donc égale à la moitié de la somme de l'énergie de dissociation d'une molécule d'hydrogène $\varepsilon_{H...H}$ et de l'énergie ε_{Si-H} gagnée en passivant deux liaisons pendantes :

$$\gamma_{Si-H} = \frac{2\varepsilon_{Si-H} + \varepsilon_{H...H}}{2} \quad (\text{V.48})$$

L'énergie de dissociation du dihydrogène ($\varepsilon_{H...H}$) est de 4.48eV par molécule à la température ambiante [Herzberg & Monfils, 1961; Hunter, 1966] et varie peu avec la température. Ainsi, l'énergie « gagnée » par la passivation d'une liaison pendante serait donc de $\varepsilon_{Si-H} = -1.75\text{eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ et caractérise le cas spécifique de la passivation des parois d'un platelet à une température de 350°C. Toutefois, cette valeur reste proche de l'énergie gagnée par la passivation d'une liaison pendante estimée dans la littérature, de -2.17eV , à partir de calculs *ab-initio* [Van De Walle & Street, 1995].

V.4.4.4 Variation de l'enthalpie

L'ordre de grandeur de la variation moyenne de l'enthalpie du système lors de l'adjonction simultanée de molécules d'hydrogène et de lacune(s) ($\Delta H = 0.90 eV$) est tout à fait raisonnable. Nous avons défini cette variation d'enthalpie comme la somme de deux contributions (V.2.3.2) :

$$\Delta H = \Delta H^{H_2} + \frac{1}{4} \Delta H^V \quad (V.49)$$

Si nous ne pouvons pas identifier indépendamment ces termes, nous pouvons estimer grossièrement la valeur de la variation d'enthalpie d'une lacune qui rejoint un platelet (ΔH^V) en utilisant les énergies de formation calculées dans le chapitre IV. Pour un platelet de taille critique (0.2nm), la variation de l'enthalpie ΔH^V doit être du même ordre de grandeur que le gain d'énergie obtenue lors de l'adjonction d'une lacune à un complexe hydrogéné. Ce gain peut être estimé à partir des réactions suivantes :



Nous pouvons donc estimer ΔH^V à partir de la différence entre les énergies de formation des complexes, VH et V_2H , d'un côté, et VH_2 et V_2H_2 , de l'autre. Pour ces deux réactions, cette différence constitue un gain d'environ $2 eV$, c'est pourquoi nous pouvons faire l'approximation $\Delta H^V \approx 2 eV$. Ainsi, la variation de l'enthalpie de H_2 (ΔH^{H_2}) peut être estimée à $0.40 eV$ par molécule.

V.4.5 Exploitation des résultats : énergétique des platelets d'hydrogène

V.4.5.1 Énergétique des platelets {111} et {001} en l'absence de contrainte

Dans la Figure V-26, nous avons tracé les valeurs des énergies qui contribuent à l'énergie de Gibbs d'un platelet, lors d'un recuit à $350^\circ C$, en fonction de son rayon et selon qu'il s'agisse d'un platelet {111} ou {001}. La contribution d'une contrainte à l'énergie du platelet n'est ici pas prise en compte.

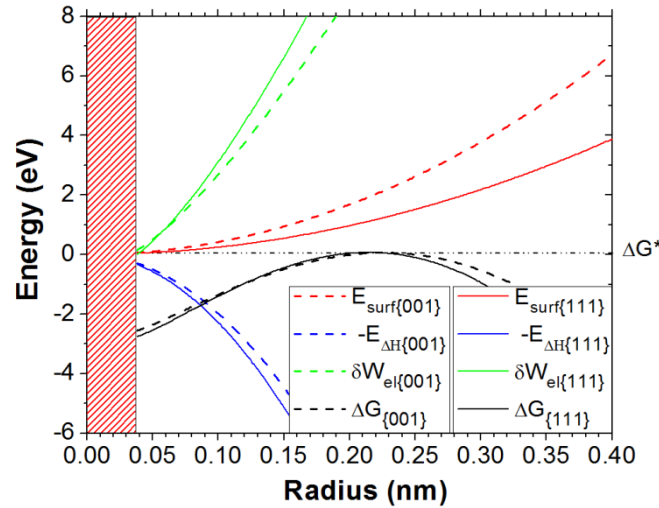


Figure V-26 Variations des composantes énergétiques des platelets d'hydrogène {001} (en pointillés) ou {111} (en traits pleins) en fonction de leurs rayons lors d'un recuit à 350°C.

Lorsque le rayon d'un platelet augmente, $-E_{\Delta H}$ diminue rapidement tandis que les énergies E_{surf} et δW_{el} augmentent. L'amplitude de ces variations dépend de la famille de platelet considérée.

L'épaisseur des platelets de la famille {111} étant plus grande que celle des platelets {001}, $E_{\Delta H}$ diminue plus vite en fonction du rayon pour les platelets de la famille {111} que pour les platelets de la famille {001}.

L'amplitude du vecteur de Burgers des platelets de la famille {111} étant plus forte que celle des platelets {001}, δW_{el} augmente plus vite en fonction du rayon pour les platelets de la famille {111} que pour les platelets de la famille {001}.

Enfin, la densité des liaisons étant plus basse sur les plans {111} que sur les plans {001}, l'énergie E_{surf} augmente moins vite en fonction du rayon (de la surface) pour les platelets de la famille {111} que pour les platelets de la famille {001}.

Malgré ces comportements assez différents, la somme de ces termes, qui constitue l'énergie de Gibbs du platelet ΔG , est très semblable d'une famille à l'autre. De plus, les valeurs de ΔG^* sont également très similaires pour les deux familles de platelets. Par conséquent, la formation de platelets appartenant aux familles {001} et {111} est relativement équiprobable. Toutefois, les platelets {111} ayant une occurrence de quatre, contre trois pour les variants {001}, ceux-ci seront plus nombreux en l'absence de contrainte externe.

V.4.5.2 Influence d'une contrainte externe

Comme montré au chapitre II, une couche implantée en hydrogène est sous contrainte. Nous devons donc introduire un terme d'interaction δW_{σ} dans l'énergie de Gibbs qui dépend à la fois de

l'amplitude de la contrainte appliquée au moment de la nucléation σ_b et de l'angle λ , complémentaire de l'angle entre le vecteur de Burgers du platelet (uvw) considéré et la direction normale au plan du wafer (hkl) :

$$\lambda = \frac{\pi}{2} - \text{Angle}([hkl] ; [uvw]) \quad [\text{radians}] \quad (\text{V.52})$$

Les valeurs de ΔG^* des platelets $\{111\}$ et $\{001\}$ formés à 350°C sont représentées sur la Figure V-27 dans un repère en coordonnées polaires en fonction de la contrainte appliquée σ_b et de l'angle λ .

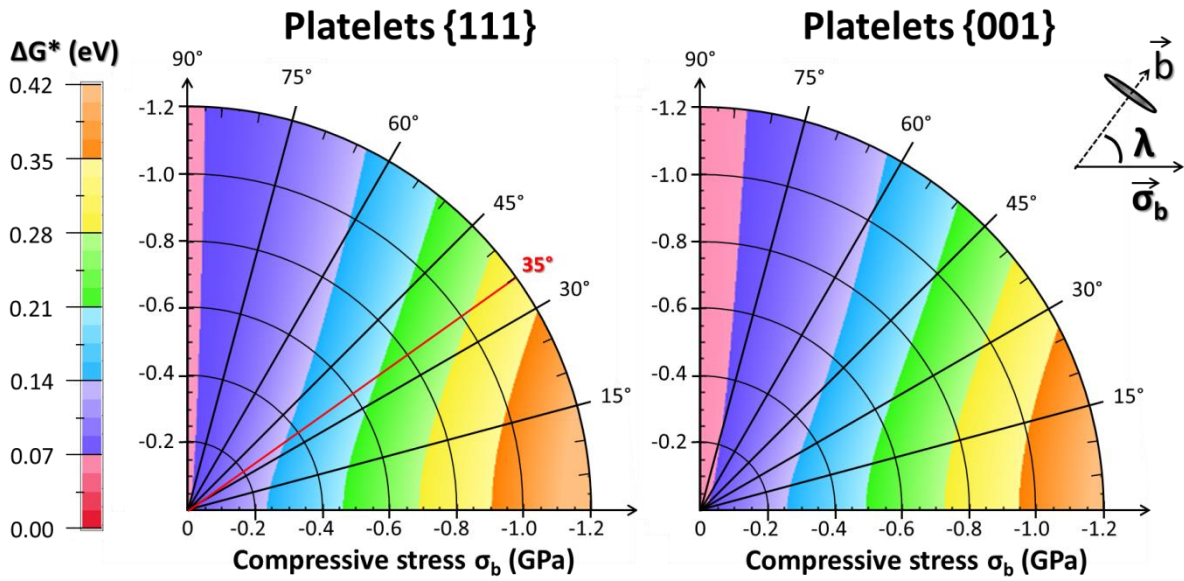


Figure V-27 Energie libre de Gibbs des platelets au moment de leur nucléation (ΔG^*) à 350°C exprimée en coordonnées polaires, où λ est l'angle formé entre la direction du vecteur de Burgers et la direction d'application de la contrainte (σ_b) et où la distance entre un point du graphe et l'origine correspond à l'intensité de la contrainte.

Sur cette figure, les valeurs de l'énergie de Gibbs ΔG^* sont représentées par des couleurs. Les deux figures associées aux deux familles de platelets étant proches, les platelets qu'ils soient des familles $\{001\}$ ou $\{111\}$ réagissent de la même façon à l'application d'une contrainte.

Par exemple, pour une contrainte de -1 GPa dans le wafer (001), le variant (001) a une énergie ΔG^* d'environ 0.05eV ($\lambda=90^\circ$), tandis que les variants (010) et (100) ont une énergie ΔG^* d'environ 0.37eV ($\lambda=0^\circ$). Les variants de la famille $\{111\}$ ont eux une énergie d'environ 0.28eV pour une même contrainte ($\lambda=35^\circ$).

Pour des contraintes faibles, dont l'amplitude est de moins de 0.2 GPa, ou lorsque λ est voisin de 90° (platelets parallèles à la surface), l'énergie de Gibbs ΔG^* est peu modifiée par la contrainte. À l'opposé, l'énergie de Gibbs ΔG^* des platelets dont la valeur de λ est nulle (platelets perpendiculaires à la surface), est très sensible à la contrainte.

À partir de ces valeurs, nous pouvons calculer les occurrences relatives d'un variant par rapport à un autre, en utilisant la différence entre les valeurs de ΔG^* associées à ces deux variants, en combinant les équations (V.7) et (V.44) :

$$\rho_{(uvw)/(hkl)} \approx \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta G^*_{(uvw)} - \Delta G^*_{(hkl)}}{kT}\right)} \quad \text{où } kT^{350^\circ\text{C}} \approx 0.05\text{eV} \quad (\text{V.53})$$

Pour calculer les occurrences relatives de deux platelets différents, il faut utiliser leurs teintes. Si ceux-ci sont de la même teinte, ils ont une énergie ΔG^* voisine, et sont donc équiprobables (occurrences relatives de 50%). Si les deux platelets sont séparés par une teinte, (écart entre les énergies ΔG^* de 0.07eV), alors le platelet ayant l'énergie ΔG^* la plus faible sera formé en majorité (occurrence relative de 79%). Si les deux platelets sont séparés par deux teintes, (écart entre les énergies ΔG^* de 0.14eV), alors le platelet ayant l'énergie ΔG^* la plus faible sera formé en forte majorité (occurrence relative de 93%). Enfin, si les deux platelets considérés sont séparés par plus de trois teintes (écart entre les énergies ΔG^* de plus de 0.21eV), le platelet ayant l'énergie ΔG^* la plus faible pourra être considéré comme quasi-unique (occurrence relative de plus de 98%).

V.4.6 Levée de la dégénérescence énergétique des platelets dans différentes plaques

V.4.6.1 Wafer (001)

Nous avons tracé sur la Figure V-28 les variations de l'énergie de Gibbs ΔG^* des trois variants non équivalents formés dans le wafer (001) en fonction d'une contrainte externe soit en compression soit en tension.

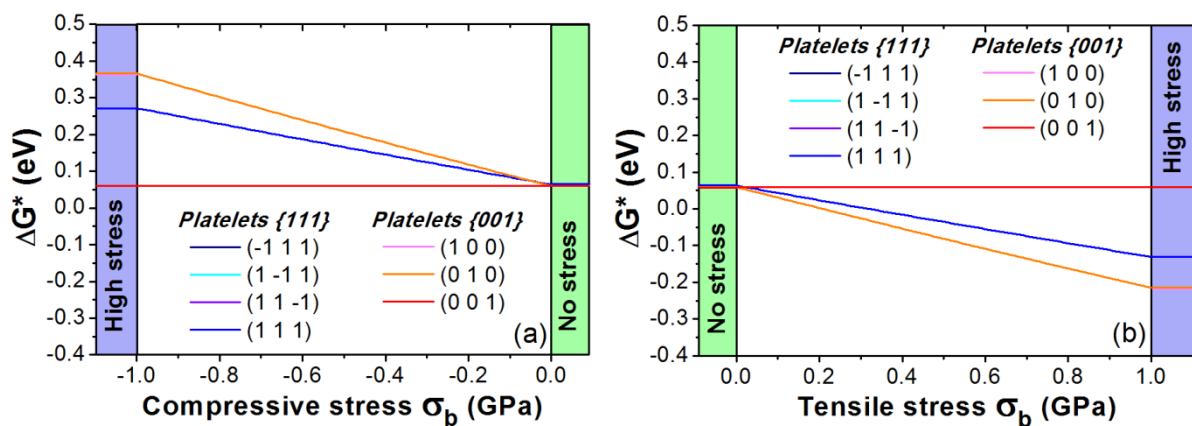


Figure V-28 Levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie de Gibbs ΔG^* des variants des platelets formés dans le wafer (001) par l'application d'une contrainte (a) en compression et (b) en tension dans le plan parallèle à la surface.

Initialement, en l'absence de contrainte, les niveaux d'énergie des platelets (001), (010) et (111) sont très voisins. En particulier, les variants d'une même famille ont une énergie identique et sont

dégénérés. En appliquant une contrainte dans le plan parallèle à la surface, nous pouvons lever cette dégénérescence et les platelets voient leurs énergies différenciées comme montré dans la Figure V-28.

V.4.6.2 Wafer (111)

De la même façon, nous avons tracé sur la Figure V-29 les variations de l'énergie de Gibbs ΔG^* des variants non équivalents formés dans le wafer (111) en fonction d'une contrainte en compression.

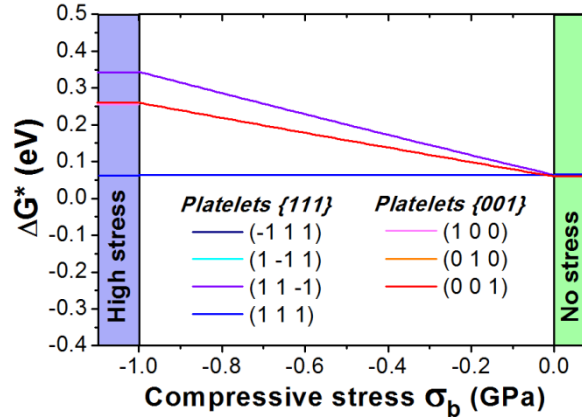


Figure V-29 Levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie de Gibbs ΔG^* des variants des platelets formés dans le wafer (111) par l'application d'une contrainte en compression dans le plan parallèle à la surface.

La contrainte permet ici de lever partiellement la dégénérescence énergétique des platelets {111} et de favoriser le variant (111) parallèle à la surface.

V.4.6.3 Wafer (113) et (112)

Pour finir, nous avons tracé sur la Figure V-30 les variations de l'énergie de Gibbs ΔG^* des variants non équivalents formés dans le wafer (113) et (112) en fonction d'une contrainte en compression.

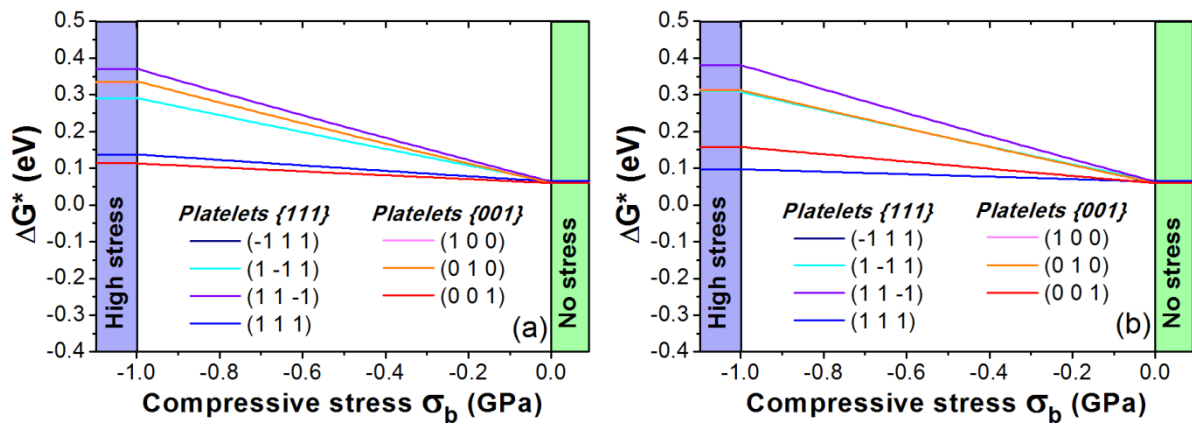


Figure V-30 Levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie de Gibbs ΔG^* des variants des platelets formés (a) dans le wafer (113) et (b) dans le wafer (112) par l'application d'une contrainte en compression dans le plan parallèle à la surface.

D'après ces deux figures, les énergies des variants (001) et (111) sont peu différenciées par rapport aux autres variants. Même pour des contraintes importantes, il est possible d'obtenir un mélange de ces deux variants.

Nous avons vu dans le chapitre II, que la contrainte compressive résultant de l'implantation pouvant être appliquée par l'implantation atteignait un maximum d'environ 1 GPa. L'utilisation de contraintes externes de plus forte amplitude pourrait donc être envisagée pour augmenter l'écart entre les énergies ΔG^* des variants les moins inclinés par rapport au plan du wafer et des autres variants, en particulier pour les wafers (113) et (112), où les énergies des variants (001) et (111) sont assez peu différenciées. Une solution technologique pourrait être le dépôt de couches intrinsèquement contraintes telles que les « liners » SiN ou TiN.

V.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé et mis en place un modèle permettant de décrire le mécanisme de formation des platelets d'hydrogène en tenant compte de leurs caractéristiques physico-chimiques. Ce mécanisme fait intervenir la variation d'enthalpie subie par les lacunes et les molécules d'hydrogène à leur entrée dans un platelet, la passivation des surfaces internes par l'hydrogène et la pressurisation du platelet par les molécules d'hydrogène.

Les platelets se forment selon deux familles, {111} et {001}, la première comportant 4 variants et la seconde 3 variants. En l'absence de contrainte, les variants des platelets appartenant à une même famille sont équivalents, leurs occurrences sont les mêmes et les niveaux d'énergie associés sont donc dégénérés.

L'énergie de formation d'un platelet dépend également de l'interaction entre ce platelet et un éventuel champ de contrainte. Le terme de couplage correspondant dépend de l'amplitude de la contrainte (donc de la profondeur à laquelle le platelet se forme), de l'angle entre la direction de cette contrainte et le vecteur de Burgers du platelet (donc de l'orientation du wafer implanté), et de l'amplitude du vecteur de Burgers (donc différent selon la famille à laquelle il appartient). Le rajout d'un terme d'énergie décrivant cette interaction permet de lever (partiellement) la dégénérescence des niveaux d'énergies des platelets au sein d'une même famille. Les occurrences des variants peuvent alors être différentes.

Nous avons donc mesuré les occurrences des variants par microscopie électronique en transmission, en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée (celle-ci étant différente selon la profondeur à laquelle le platelet est formé), et de l'angle formé entre la direction de la contrainte et le vecteur de Burgers du platelet considéré (en utilisant des wafers de différentes orientations). Ces distributions

expérimentales, nous ont permis d'ajuster les paramètres décrivant l'énergie libre de Gibbs des platelets. En particulier, nous avons déterminé la tension superficielle des plans {001} et {111} au sein d'un platelet, la variation de l'enthalpie du système lorsqu'une molécule d'hydrogène et une lacune rejoignent un platelet et l'énergie initiale du complexe précurseur des platelets.

À partir de ce modèle, nous pouvons prédire l'effet d'une contrainte quelconque sur la différenciation des niveaux d'énergies des platelets qui se forment dans n'importe quel type de wafer. Ce modèle permet dans son principe une approche générique pouvant être étendue à tout type de précipités inclus dans une matrice cristalline. Une utilisation astucieuse des contraintes devrait la aussi permettre de privilégier la formation de certains variants au détriment d'autres pourtant issus de la même famille. Enfin, cette contrainte ne doit pas nécessairement résulter d'une implantation ionique. Elle pourrait aussi être introduit intentionnellement, par exemple, via une hétéro-épitaxie ou le dépôt de couches de types « liners » en SiN ou TiN, comme utilisé couramment en micro-électronique, de façon à générer depuis la surface des contraintes de forte amplitude.

Références (Chapitre V.)

- Ashby, M. F., & Brown, L. M. (1963). Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains. *Philosophical Magazine*, 8(91), 1083–1103. doi:10.1080/14786436308207338
- Becker, R., & Döring, W. (1935). Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen Der Physik*, 416(8), 719–752. doi:10.1002/andp.19354160806
- Bîlteanu, L., & Crocombette, J.-P. (2011). Density-Functional Theory Study of Hydrogen Induced Platelets in Silicon. *MRS Proceedings*, 1370, mrss11–1370–yy05–07. doi:10.1557/opl.2011.1102
- Cerofolini, G. F., Meda, L., Balboni, R., Corni, F., Frabboni, S., Ottaviani, G., ... Canteri, R. (1992). Hydrogen-related complexes as the stressing species in high fluence, hydrogen-implanted, single-crystal silicon. *Physical Review B*, 46(4).
- Cherkashin, N., Hÿtch, M. J., Cristiano, F., & Claverie, A. (2005). Structure Determination of Clusters Formed in Ultra-Low Energy High-Dose Implanted Silicon. In *Solid State Phenomena* (Vol. 108–109, pp. 303–308). Retrieved from <http://www.scientific.net/SSP.108-109.303>
- Daix, N. (2009). *Mécanismes de base dans la co-implantation hélium/hydrogène du silicium*.
- David, M.-L., Pizzagalli, L., Pailloux, F., & Barbot, J. (2009). Atomic Scale Structure of (001) Hydrogen-Induced Platelets in Germanium. *Physical Review Letters*, 102(15), 155504. doi:10.1103/PhysRevLett.102.155504
- Grisolia, J. (2000). *Evolution thermique des défauts introduits par implantation ionique d'hydrogène ou d'hélium dans le silicium et le carbure de silicium*.
- Grisolia, J., Ben Assayag, G., Claverie, A., Aspar, B., Lagahe, C., & Laanab, L. (2000). A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si. *Applied Physics Letters*, 76(7), 852. doi:10.1063/1.125606
- Hebras, X., Nguyen, P., Bourdelle, K. K., Letertre, F., Cherkashin, N., & Claverie, a. (2007). Comparison of platelet formation in hydrogen and helium-implanted silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 262(1), 24–28. doi:10.1016/j.nimb.2007.04.158
- Herzberg, G., & Monfils, A. (1961). The dissociation energies of the H₂, HD, and D₂ molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 5(1-6), 482–498. doi:10.1016/0022-2852(61)90111-4
- Hunter, G. (1966). Adiabatic Dissociation Energies for the Ground States of the H₂, HD, and D₂ Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 45(8), 3022. doi:10.1063/1.1728057
- Johnson, N. M., Ponce, A., Street, A., & Nemanich, R. J. (1987). Defects in single-crystal silicon induced by hydrogenation. *Physical Review B*, 35(8), 4166.
- Kroupa, F. (1960). Circular Edge dislocation Loop. *Czech. J. Phys. B*, 10, 284–293.

- Liebenberg, D., Mills, R., & Bronson, J. (1978). Measurement of P, V, T, and sound velocity across the melting curve of n-H₂ and n-D₂ to 19 kbar. *Physical Review B*, 18(8), 4526–4532. doi:10.1103/PhysRevB.18.4526
- Muto, S., Takeda, S., & Hirata, M. (1995). Hydrogen-induced platelets in silicon studied by transmission electron microscopy. *Philosophical Magazine A*, 72(4), 1057–1074. doi:10.1080/01418619508239953
- Neethling, J. H., & Snyman, H. C. (1986). Identification of hydrogen platelets in proton-bombarded GaAs. *Journal of Applied Physics*, 60(3), 941. doi:10.1063/1.337789
- Peach, M., & Koehler, J. (1950). The Forces Exerted on Dislocations and the Stress Fields Produced by Them. *Physical Review*, 80(3), 436–439. doi:10.1103/PhysRev.80.436
- Personnic, S. (2008). *Etude des mécanismes de rupture du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie Smart Cut™*.
- Pitera, A. J., & Fitzgerald, E. a. (2005). Hydrogen gettering and strain-induced platelet nucleation in tensilely strained Si_{0.4}Ge_{0.6}/Ge for layer exfoliation applications. *Journal of Applied Physics*, 97(10), 104511. doi:10.1063/1.1900928
- Qiu, Y., Cristiano, F., Huet, K., Mazzamuto, F., Fisicaro, G., Magna, A. La, ... Blavette, D. (2014). Extended Defects Formation in Nanosecond Laser-Annealed Ion Implanted Silicon. *NanoLetters*, 14(4), 1769.
- Reboredo, F., Ferconi, M., & Pantelides, S. (1999). Theory of the Nucleation, Growth, and Structure of Hydrogen-Induced Extended Defects in Silicon. *Physical Review Letters*, 82(24), 4870–4873. doi:10.1103/PhysRevLett.82.4870
- Schmid, E., & Boas, W. (1935). *Kristallplastizität: mit besonderer Berücksichtigung der Metalle*. (J. Springer, Ed.).
- Shimizu, H., Brody, E., Mao, H., & Bell, P. (1981). Brillouin Measurements of Solid n-H₂ and n-D₂ to 200 kbar at Room Temperature. *Physical Review Letters*, 47(2), 128–131. doi:10.1103/PhysRevLett.47.128
- Swadener, J., Baskes, M., & Nastasi, M. (2005). Stress-induced platelet formation in silicon: A molecular dynamics study. *Physical Review B*, 72(20), 201202. doi:10.1103/PhysRevB.72.201202
- Thierry Poumeyrol. (1996). *Etude du mecanisme de transfert dans le procede smart-cut : application a l'elaboration d'une structure soi (unibond)*.
- Van De Walle, C. G., & Street, R. a. (1995). Silicon-hydrogen bonding and hydrogen diffusion in amorphous silicon. *Physical Review B*, 51(16), 10615–10618. doi:10.1103/PhysRevB.51.10615
- Volmer, M. (1939). Kinetics of Phase Formation(Kinetik der Phasenbildung).
- Weldon, M. K., Marsico, V. E., Chabal, Y. J., Agarwal, a., Eaglesham, D. J., & Sapjeta, J. (1997). On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15(4), 1065–1073.

Conclusion Générale

Contrôler la précipitation et l'orientation de précipités nanométriques au sein de matrices cristallines présente aujourd'hui un fort intérêt technologique. La formation de platelets suite à l'implantation d'hydrogène dans le silicium est un bon exemple où la maîtrise d'un tel phénomène conditionne l'optimisation d'un procédé industriel. Au travers de cette thèse, nous avons essayé de contribuer à la description du mécanisme de nucléation de platelets, co-précipités de lacunes et d'hydrogène, formés après l'implantation ionique d'hydrogène suivie d'un recuit thermique. Pour cela, nous avons dû préciser certaines des caractéristiques d'un cristal de silicium ayant subi une implantation d'hydrogène comme par exemple, la nature et la concentration des complexes formés à température ambiante juste après implantation, la réponse mécanique de ce cristal (apparition d'une contrainte compressive « dans le plan » et d'une déformation du cristal « hors plan ») ainsi que la formation de différents types de précipités après recuit.

Dans un premier temps, nous avons donc étudié la déformation et la contrainte entraînées par une implantation en fonction de la dose d'hydrogène implantée. Nous avons montré qu'il était préférable, pour des raisons physiques, d'exprimer ces deux grandeurs en fonction de la concentration d'hydrogène. Nous avons donc tout d'abord établi les relations reliant la déformation à la concentration d'hydrogène en exploitant nos propres résultats expérimentaux et celles reliant contrainte et concentration en ré-analysant des résultats issus de la littérature. Nous avons alors mis en évidence, pour ces deux grandeurs, deux régimes de variations, l'un linéaire avec la concentration, l'autre pas, un comportement que nous assignons à une altération des constantes élastiques du silicium consécutive au dommage du cristal résultant de l'implantation ionique. Ces modifications se traduisent par des caractéristiques apparaissant comme complexes, le coefficient de Poisson augmente (donc le matériau devient moins compressible), le module de cisaillement diminue (donc le matériau est plus facile à cisailer) alors que les constantes élastiques principales du matériau augmentent (ce qui est caractéristique d'un matériau plus « dur »).

Nous avons ensuite tenté d'estimer les concentrations de défauts ponctuels formés à la suite d'une implantation d'hydrogène à température ambiante. Pour cela, nous avons utilisé trois méthodes, une s'appuyant sur des simulations de type Monte Carlo, une autre mettant en œuvre des détecteurs de défauts ponctuels et une dernière des observations par microscopie électronique en transmission des défauts étendus formés après un recuit. Ces résultats laissent penser que si chaque ion

hydrogène peut générer jusqu'à 10 lacunes et 10 interstitiels de silicium au cours de son implantation, après recombinaison à température ambiante, il ne subsisterait qu'une lacune et un seul interstitiel. Les résultats expérimentaux ont confirmé la présence de fortes concentrations d'interstitiels de silicium, jusque-là toujours ignorés lors de la description du cristal avant recuit. Nous avons également montré que les lacunes sont en concentrations bien plus grandes que les interstitiels dans le cristal implanté et qu'elles sont engagées dans des mécanismes plus conservatifs durant leur évolution en cours de recuit.

Nous avons ensuite proposé un modèle original décrivant l'agrégation des défauts ponctuels générés par l'implantation d'hydrogène, sous la forme de complexes hydrogénés stables, à partir de leurs concentrations moyennes et de leurs diffusivités respectives. Ce modèle dépend principalement de deux probabilités, celle d'obtenir une concentration locale en défauts ponctuels suffisante pour permettre la formation d'un complexe particulier et celle de former ce complexe alors que plusieurs autres pourraient être formés (critère énergétique).

Après implantation à température ambiante, la déformation des plans perpendiculaires à la surface du wafer observée est le résultat de la superposition des distorsions locales générées par l'ensemble des complexes hydrogénés dans le cristal de silicium. Nous avons donc calibré notre modèle en utilisant cette caractéristique et nos mesures expérimentales de déformation. Cet ajustement nous a permis de préciser les valeurs de la diffusivité des défauts ponctuels à température ambiante, leurs concentrations respectives ainsi que le temps nécessaire à leur agrégation. Ces données ont ensuite été utilisées pour calculer les concentrations de chacun des complexes formés par l'implantation ainsi que leurs contributions respectives à la déformation, en fonction de la concentration d'hydrogène implanté.

Dans un dernier chapitre, nous avons modélisé la formation des platelets au cours du recuit en écrivant la variation d'énergie libre de Gibbs du système consécutive à la formation d'un platelet. Cette énergie dépend de la variation d'enthalpie des molécules et des lacunes lors de leur entrée dans le platelet, de l'énergie des surfaces internes du platelet et de son énergie élastique. Puisque les platelets sont formés selon deux familles de plans, $\{001\}$ et $\{111\}$, en l'absence de contrainte, les niveaux d'énergie des variants d'une même famille sont dégénérés et leurs occurrences sont identiques. Néanmoins, lorsqu'une contrainte est appliquée, un terme de couplage est introduit et la dégénérescence des niveaux d'énergie des variants d'une même famille peut être partiellement levée. Ce couplage dépend de l'amplitude du vecteur de Burgers du platelet considéré, de l'amplitude de la contrainte et de l'angle formé entre le vecteur de Burgers et la contrainte. Nous avons donc d'abord mesuré, par holographie électronique en champ sombre, les amplitudes des

vecteurs de Burgers des platelets $\{001\}$ et $\{111\}$. Puis, nous avons analysé, par microscopie électronique en transmission, les distributions des occurrences des platelets formés après un recuit en fonction de l'orientation du wafer et en fonction de la contrainte. Ces résultats ont permis de calibrer le modèle et donc de préciser les valeurs de la tension superficielle des plans $\{001\}$ et $\{111\}$ dans les platelets, de la variation d'enthalpie entraînée par l'adjonction d'une molécule d'hydrogène et d'une lacune au platelet et de l'énergie du complexe précurseur des platelets. Ce modèle permet de prédire les occurrences des variants quelle que soit la direction et l'amplitude de la contrainte appliquée et pour n'importe quelle orientation de wafer.

À l'avenir, il serait tout à fait possible d'envisager pouvoir « manipuler » l'orientation des platelets en introduisant intentionnellement des contraintes externes dans la couche implantée juste avant le recuit. Un exemple très simple consisterait à déposer une couche intrinsèquement contrainte en compression de type « liner » en SiN ou TiN. Enfin, le modèle proposé est tout à fait générique et devrait permettre, à priori, de contrôler la formation de tout type de précipités dans une matrice cristalline et de manipuler l'occurrence de leurs différents variants cristallographiques, par l'intermédiaire de l'application judicieuse d'une contrainte externe.

Une valorisation possible de ce travail serait aussi de combiner les estimations des concentrations des complexes obtenues par notre modèle aux mesures de spectroscopie Raman (ou infra-rouge) afin d'approcher les sections efficaces associées aux différents complexes hydrogénés. Il serait alors possible d'utiliser ces techniques de spectroscopies de façon quantitative, pour l'étude d'autres conditions d'implantation dans le silicium.

Annexes

A. Mesure de la déformation par holographie électronique en champ sombre

L'holographie électronique en champ sombre, ou Dark Field Electron Holography (DFEH), est une technique basée sur l'interférence d'ondes électroniques qui permet de cartographier à l'échelle nanométrique, avec une précision de l'ordre de 10^{-4} , les déformations présentes dans une lame mince [M J Hytch, Houdellier, Hue, & Snoeck, 2008] et ceux sur des champs de vue de plusieurs centaines de nanomètres voire plusieurs micromètres.

Cette méthode s'est révélée très efficace pour mesurer les déformations générées par l'implantation d'hydrogène en fonction de la profondeur [Cherkashin, Reboh, Lubk, Hytch, & Claverie, 2013]. Son principe est basé sur l'interférence de deux parties d'une onde électronique, l'une traversant une zone d'intérêt et l'autre une zone de référence (Figure A-1). Cette technique nécessite donc une forte cohérence du faisceau électronique utilisé.

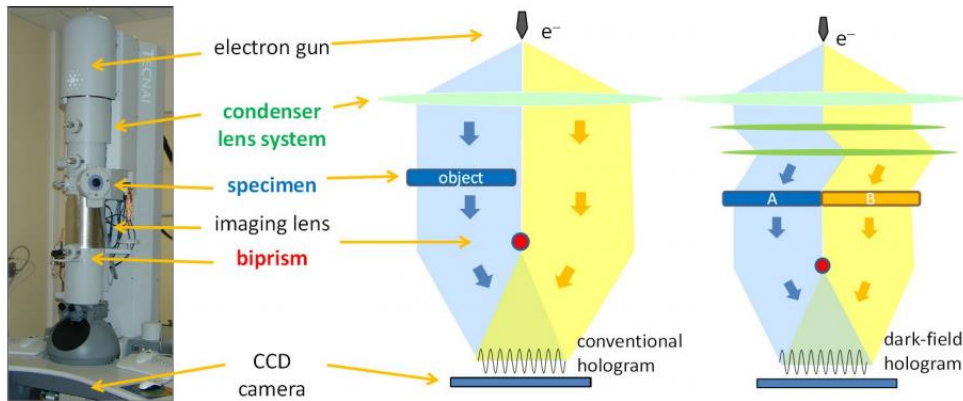


Figure A-1 Représentation schématique de l'holographie conventionnelle au centre, et de l'holographie en champ sombre à droite (d'après [M J Hytch et al., 2008]).

Le motif de franges d'interférences formé dépend de la différence de phase entre l'onde ayant traversé la zone d'intérêt et celle ayant traversé la zone de référence. En utilisant un traitement de Fourier adapté, il est alors possible d'extraire de l'image ce déphasage. Les contributions au déphasage de l'onde électronique lors de la traversée d'un échantillon peuvent être décrites par quatre termes [M. J. Hytch, Houdellier, Hüb, & Snoeck, 2011] :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_C(\mathbf{r}) + \Phi_E(\mathbf{r}) + \Phi_M(\mathbf{r}) + \Phi_G(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

où Φ_c est le déphasage lié au réseau cristallin contenant des informations sur la différence de cristallinité et englobant les facteurs de diffraction dynamique, Φ_E et Φ_M sont les contributions des champs électrostatique et magnétique et Φ_G est la phase géométrique. Lorsque l'échantillon ne présente pas (ou très peu) de variations d'épaisseur, de composition, électrostatiques et magnétiques, alors la phase géométrique constitue la principale source de déphasage :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_G(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

Cette dernière étant proportionnelle au produit scalaire entre le vecteur de diffraction \mathbf{g} utilisé et le champ de déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, le déphasage entre la zone de référence et la zone d'intérêt s'écrit :

$$\Phi(\mathbf{r}) = -2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

Par conséquent, une mesure par holographie électronique en champs sombre, réalisée à l'aide du vecteur de diffraction \mathbf{g} , permet de mesurer directement la composante du déplacement parallèle à ce vecteur.

Pour obtenir la description complète du champ de déplacement (et donc de la déformation), il faut utiliser au minimum deux vecteurs de diffraction non colinéaires \mathbf{g}_1 et \mathbf{g}_2 . Dans ce cas, le champ de déplacement à deux dimensions est obtenu à partir de l'équation suivante :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\pi} \left(\Phi_{G_{g_1}}(\mathbf{r}) \mathbf{a}_1 + \Phi_{G_{g_2}}(\mathbf{r}) \mathbf{a}_2 \right) \quad (\text{A.4})$$

où \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs de l'espace réel correspondant respectivement aux vecteurs \mathbf{g}_1 et \mathbf{g}_2 du réseau réciproque. Connaissant le champ de déplacement, le tenseur de déformation est finalement déduit par la relation :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{A.5})$$

B. Mesure de la déformation par diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une technique largement employée pour la détermination des profils de déformations de matériaux implantés [Boulle & Debelles, 2010; Klappe & Fewster, 1994; Sousbie, Capello, Eymery, Rieutord, & Lagahe, 2006]. Un des principaux avantages de la diffraction par rayons X est qu'il s'agit d'une technique non-destructive et qu'elle ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon.

La détermination de la déformation par diffraction des rayons X est une technique indirecte. Cette méthode consiste à ajuster les valeurs des déformations à chaque profondeur de l'échantillon de façon à ce que l'intensité diffractée simulée de cet échantillon corresponde à l'intensité mesurée expérimentalement. Lorsque l'intensité simulée et expérimentale concordent, c'est que le profil de déformation choisi pour la simulation correspond à celui de l'échantillon.

Dans un cristal parfait, la diffraction des rayons X par un réseau cristallin est décrite par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n \lambda \quad (\text{B.1})$$

où d_{hkl} est la distance interplanaire, θ_B l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Une mesure en bercement, ou « *rocking curve* », permet de cartographier l'intensité du pic de Bragg de la réflexion choisie pour différentes incidences. Le diagramme obtenu par cette mesure est décrit par un maximum pour une incidence ω égale à θ_B et décroît exponentiellement avec la déviation à la position de Bragg (Figure B-1 « bare silicon »).

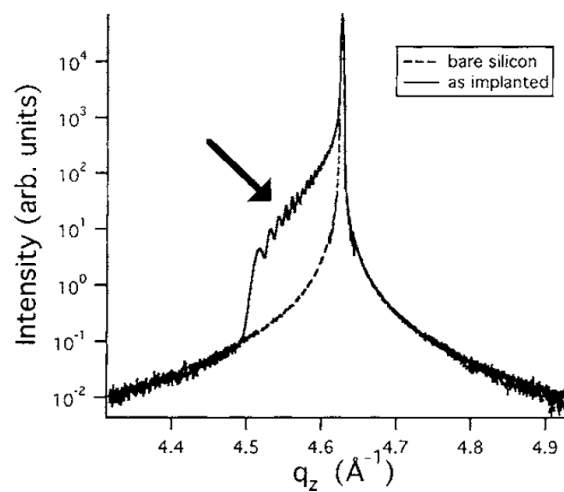


Figure B-1 Comparaison de l'intensité diffractée mesurée autour de la réflexion de Bragg 004 entre un échantillon implanté ($6 \times 10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ - 76keV) et un échantillon non-implanté (d'après [Sousbie et al., 2006]).

Lorsque le cristal est déformé, la distance d_{hkl} entre les plans (hkl) change et le diagramme obtenu lors d'une mesure en balayage est modifié. Dans le cas d'une déformation générée par l'implantation, il y a l'apparition d'une succession de franges supplémentaires pour des angles plus faibles que l'angle de Bragg (Figure B-1 « as-implanted »).

L'intensité diffractée théorique d'un cristal déformé se déduit de la théorie dynamique de la diffraction en utilisant une série d'équations différentielles [Takagi, 1969; Taupin, 1964]. Dans ces équations interviennent l'épaisseur de la couche diffractante, le facteur de structure de cette couche et sa déviation aux conditions de Bragg. Cette dernière, notée $\Delta\omega$, se calcule à partir de la différenciation de la loi de Bragg :

$$\Delta\omega \approx \theta - \theta_B - \varepsilon_{ZZ} \tan(\theta_B) \quad (B.2)$$

où ε_{ZZ} est la valeur de la déformation de la couche considérée. Cependant, lors d'une implantation ionique, la valeur de la déformation n'est pas unique et varie de façon quasi-continue avec la profondeur. Il est alors courant de considérer l'échantillon comme un empilement de couches minces dans lesquelles les propriétés du cristal sont homogènes (déviations à l'angle de Bragg, déformation et facteur de structure). En utilisant cette approximation, Bartels *et al.* [Bartels, Hornstra, & Lobeek, 1986] ont défini une formule de récursion permettant de calculer l'intensité diffractée de la i -ème couche d'épaisseur t_i et de déviation η_i associée à une déformation ε_{ZZ_i} (Figure B-2). Cette formule permet ainsi de calculer l'intensité simulée de n'importe quel empilement de couches connaissant leurs épaisseurs et leurs déformations.

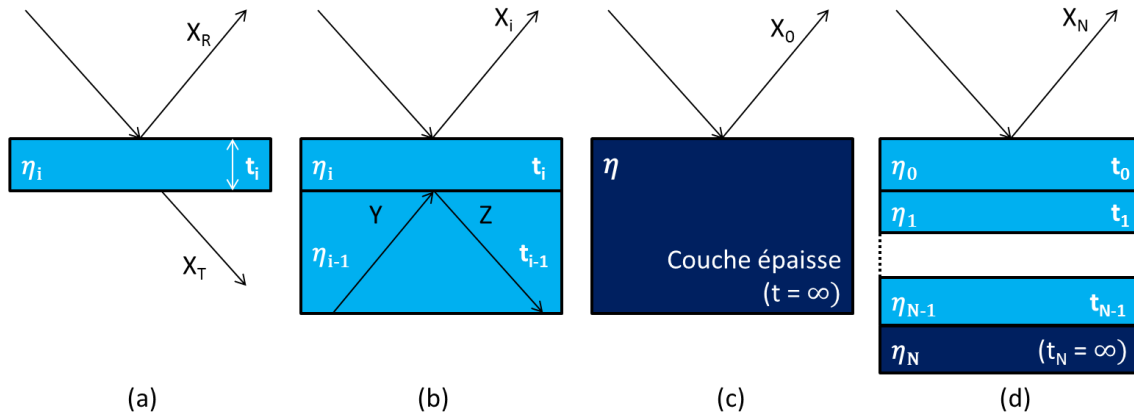


Figure B-2 Rapport des amplitudes en configuration de Bragg pour (a) une couche unique, (b) plusieurs couches, (c) une couche épaisse et (d) une multicouche terminée par une couche épaisse.

De façon générale, l'ajustement entre le diagramme de diffraction simulé et celui mesuré expérimentalement n'est jamais direct. Plusieurs méthodes permettent de converger vers une concordance des deux diagrammes.

La plus simple consiste à simuler l'intensité diffractée en utilisant des profils de déformation gaussiens. Une distribution proportionnelle au profil de concentration des ions implantés constitue généralement un bon point de départ. L'ajustement se fait alors au moyen de trois paramètres : le maximum de déformation, la largeur à mi-hauteur et la profondeur. L'objectif est alors de trouver les valeurs optimales de ces paramètres de façon à ce que la courbe simulée soit la plus proche possible de l'expérience. Modifier la valeur maximale de la déformation permet d'élargir le diagramme de franges simulé. Jouer sur la largeur à mi-hauteur permet d'augmenter le nombre de franges principales du diagramme simulé. Enfin, les franges secondaires, qui sont contenues à l'intérieur des franges principales sont plus resserrées lorsque la profondeur, c'est-à-dire de la position du pic de la gaussienne, augmente. En utilisant ces principes, il est possible d'approcher petit à petit la courbe expérimentale de façon convenable.

Pour obtenir une meilleure correspondance, il est nécessaire d'utiliser un algorithme d'optimisation globale. Par exemple, il est possible d'utiliser un algorithme GSA (Generalized Simulated Annealing) comme proposé par Boule *et al.* [Boule & Debelle, 2010].

C. Liste complète des échantillons

Les échantillons présentés dans cette thèse ont été implantés au CEMES dans un implantateur VARIAN 200-A2F avec un courant constant compris entre 20 et 25 μA . La préparation des échantillons pour la microscopie électronique à transmission a été réalisée au CEMES par polissage mécanique (Tripod) suivie d'un amincissement par faisceau ionique d'argon (PIPS Gatan). L'ensemble des recuits est réalisé sous atmosphère d'azote.

Wafer	Oxyde en surface	Implantation	Recuit	Référence
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $0.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p31 ; p103
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p31 ; p103
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p31 ; p103
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p31 ; p103
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $2.9 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p31 ; p103
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32
(113)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32
(113)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32
(113)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32
(112)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32
(112)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32
(112)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p32

Tableau C-1 Récapitulatif des échantillons étudiés aux paragraphes (II.3.2) et (IV.4.3).

Wafer	Oxyde en surface	Implantation	Recuit	Référence
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	aucun	p51
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min)	p51
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min)	p51
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	350°C (5min) + 550°C (60min) + RTA 850°C (90s)	p51

Tableau C-2 Récapitulatif des échantillons implantés comportant initialement des boucles de dislocations formées par une implantation de Si à 250keV ($3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) suivie d'un recuit à 1000°C (10s) (paragraphe (III.3.1)).

Wafer	Oxyde en surface	Implantation	Recuit	Référence
(001)	aucun	H ⁺ (12keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	aucun	p57
(001)	aucun	H ⁺ (12keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min)	p57
(001)	aucun	H ⁺ (12keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + 550°C (60min)	p57
(001)	aucun	H ⁺ (12keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + 550°C (60min) + RTA 850°C (15s)	p57
(001)	aucun	H ⁺ (12keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + 550°C (60min) + RTA 850°C (30s)	p57
(001)	aucun	H ⁺ (12keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + 550°C (60min) + RTA 850°C (60s)	p57
(001)	aucun	H ⁺ (12keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + 550°C (60min) + RTA 850°C (90s)	p57

Tableau C-3 Récapitulatif des échantillons implantés comportant initialement des couches « delta » de bore à 100nm, 500nm et 900nm en dessous de la surface (paragraphe III.3.2).

Wafer	Oxyde en surface	Implantation	Recuit	Référence
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + RTA 850°C (90s)	p64
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – 2.9x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + RTA 850°C (90s)	p64
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – 3.9x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + RTA 850°C (90s)	p64
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – 5.2x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + RTA 850°C (90s)	p64
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (32keV – 6.5x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (5min) + RTA 850°C (90s)	p64

Tableau C-4 Récapitulatif des échantillons implantés à des doses d'hydrogène « fortes » (paragraphe III.4)).

Wafer	Oxyde en surface	Implantation	Recuit	Référence
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 1.5x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(001)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 3x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(113)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(113)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 1.5x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(113)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 3x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(112)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(112)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 1.5x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(112)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 3x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(111)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 1x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(111)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 1.5x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130
(111)	SiO ₂ 145nm	H ⁺ (37keV – 3x10 ¹⁶ cm ⁻²)	350°C (3min)	p130

Tableau C-5 Récapitulatif des échantillons implantés relatifs au paragraphe (V.3).

Références (Annexe)

- Bartels, W. J., Hornstra, J., & Lobeek, D. J. W. (1986). X-ray Diffraction of Multilayers and Superlattices. *Acta Cryst.*, *A42*, 539–545.
- Boulle, A., & Debelle, A. (2010). Strain-profile determination in ion-implanted single crystals using generalized simulated annealing. *Journal of Applied Crystallography*, *43*, 1046–1052. doi:10.1107/S0021889810030281
- Cherkashin, N., Reboh, S., Lubk, A., Hytch, M. J., & Claverie, A. (2013). Strain in Hydrogen-Implanted Si Investigated Using Dark-Field Electron Holography. *Applied Physics Express*, *6*, 1–4.
- Hytch, M. J., Houdellier, F., Hue, F., & Snoeck, E. (2008). Nanoscale holographic interferometry for strain measurements in electronic devices. *Letters to Nature*, *453*(June), 1086–1090. doi:10.1038/nature07049
- Hytch, M. J., Houdellier, F., Hüe, F., & Snoeck, E. (2011). Dark-field electron holography for the measurement of geometric phase. *Ultramicroscopy*, *111*(8), 1328–1337. doi:10.1016/j.ultramic.2011.04.008
- Klappe, J. G. E., & Fewster, P. F. (1994). Fitting of rocking curves from ion-implanted semiconductors. *Journal of Applied Crystallography*, *27*, 103–110. doi:10.1107/S0021889893007484
- Sousbie, N., Capello, L., Eymery, J., Rieutord, F., & Lagahe, C. (2006). X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon. *Journal of Applied Physics*, *103*(5), 1–8. doi:10.1063/1.2198928
- Takagi, S. (1969). A Dynamical Theory of Diffraction for a Distorted Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, *26*(5), 1239–1253. doi:10.1143/JPSJ.26.1239
- Taupin, D. (1964). Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, *87*, 469–511.

Précipitation et contrainte dans le silicium implanté par hydrogène

Dans les instants qui suivent l'implantation d'ions hydrogène dans du silicium monocristallin à température ambiante, des défauts complexes se forment et une contrainte en compression apparaît dans les plans parallèles à la surface du wafer. L'évolution thermique de ce système au cours du recuit conduit à la co-précipitation d'atomes d'hydrogène et de lacunes de silicium sous la forme de cavités plates (platelets) localisées dans deux familles de plans. Ces platelets sont à l'origine d'un phénomène de fracture utilisé par l'industrie pour la fabrication de substrats SOI innovants et le mécanisme conduisant à leur formation doit être approfondi.

Dans ce travail, nous avons tout d'abord décrit la formation, à température ambiante, des complexes résultants de la rencontre entre les défauts ponctuels initialement générés par l'implantation. Le modèle proposé dépend des concentrations et des diffusivités de ces défauts ponctuels ainsi que des énergies de formation des complexes considérés. Nous avons relié ces concentrations à la contrainte générée ainsi qu'à la déformation du cristal en résultant. Des mesures expérimentales de ces grandeurs nous ont permis de calibrer notre modèle et de proposer une explication quant à la réaction mécanique du silicium à l'implantation d'hydrogène.

Nous avons ensuite calculé la variation de l'énergie libre de Gibbs du système consécutive à la nucléation d'un platelet. Dans un cristal non contraint, cette énergie ne dépend que de la famille de plans à laquelle appartient le platelet. Dans un système sous contrainte, nous montrons que cette énergie dépend également d'un terme décrivant le couplage entre cette contrainte et le champ de déformation généré par le platelet. Puisque ces énergies contrôlent les taux de nucléation respectifs des différents variants d'orientation des platelets, nous avons pu calibrer notre modèle à partir d'observations expérimentales par TEM des occurrences des différents variants, en fonction de l'amplitude et de la direction de la contrainte, c'est-à-dire en fonction de l'orientation des wafers et de la profondeur considérée.

Les modèles proposés dans ce travail, bien qu'appliqués à l'implantation d'hydrogène dans le silicium, sont tout à fait génériques. Ils montrent comment contraintes et défauts interagissent en fin d'implantation et en tout début de recuit thermique. Ils devraient permettre d'optimiser le procédé industriel Smart Cut™ en imposant des conditions favorisant la formation de « platelets utiles » à la fracture, mais au-delà, de manipuler l'orientation de nano-précipités dans des matrices cristallines, ouvrant ainsi la voie à la fabrication contrôlée de nanostructures fonctionnelles.

Mot clés : Précipitation, contrainte, silicium, implantation ionique, hydrogène, variants cristallographiques.

Precipitation and stress in hydrogen implanted silicon

Hydrogen implantation at room temperature into monocrystalline silicon leads to the formation of complex defects and also to the appearance of in-plane compressive stress. During annealing hydrogen atoms and vacancies co-precipitate into platelets lying on two types of habit planes. These platelets play a decisive role in the fracture of the material that can occur during further annealing and which is used for the manufacture of SOI wafers. Thus, their nucleation mechanism has to be well understood.

First, we described the formation of complexes at room temperature following the encounters of point defects formed by ion implantation. In this model, the concentrations of the formed complexes depend only on their formation energies and on the concentrations and diffusivities of point defects. Furthermore, the concentrations of the different complexes were coupled to the stress and strain build-up. Using the experimentally measured strain, we could calibrate our model and explain the mechanical reaction of silicon to hydrogen implantation.

In a second part, the variation of the free Gibbs energy of the system following the nucleation of a platelet was calculated. In an unstressed crystal, this energy only relies on the habit plane of the platelet. When the system is under stress, this energy also depends on a term coupling this stress and the strain field generated by the platelet. Because those energies control the nucleation rate of the platelets variants, we could calibrate our model using the TEM observations of the platelets occurrences, as function of the stress amplitude and direction, i.e. as function of the wafer orientation and the platelet depth location.

The models developed here are generic and can be applied to a wide variety of systems. They show how stress and defects interact once implantation is over and at the beginning of annealing. These models are believed to be helpful to optimize the industrial Smart Cut™ process by favoring the occurrence of platelets “useful” for fracture but, going beyond, to manipulate the orientation of nanocrystals in a crystalline matrix paving the way to the fabrication of “functional” nanostructures.

Key words : Precipitation, stress, silicon, implantation, hydrogen, crystallographic variants.
